

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Späth unter Mitwirkung von J. M. Eder und A. Skrabal

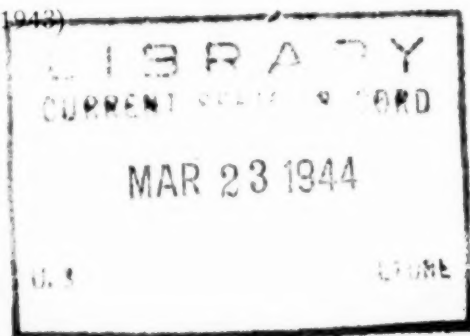
Geschäftsführender Herausgeber:

F. v. WESSELY

74. Band, 5. Heft

Mit 8 Textfiguren

(Ausgegeben im Oktober 1943)



Leipzig und Wien 1943
Akademische Verlagsgesellschaft
Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM 28.80

I n h a l t

| | Seite |
|---|-------|
| <i>Rebek M.</i> , Aufteilung der Bildungswärmen organischer Moleküle auf Bindungsinkremente. (Eingegangen am 18. 3. 1943.) | 241 |
| <i>Herz E., Kahorec L. und Kohlrausch K. W. F.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (143. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 4. 1943.) | 253 |
| <i>Herz E. und Wittke H.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (144. Mitteilung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 4. 1943.) | 271 |
| <i>Kahorec L. und Wagner J.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (145. Mitteilung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 4. 1943.) | 279 |
| <i>Dischendorfer O.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und Naphthoresorcin. (Eingegangen am 13. 5. 1943.) | 287 |

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- Skrabal A.*, Die chemische Bruttoreaktion als Ergebnis von Simultanreaktionen. (Eingegangen am 5. 5. 1943.)
- Kahorec L. und Kohlrausch K. W. F.*, Studien zum Raman-Effekt. 147. Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 1943)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Aufteilung der Bildungswärmen organischer Moleküle auf Bindungsinkremente

III. Freie Radikale von Triphenylmethyltypus

Von

M. REBEK

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der kgl. Universität Lubiana,
Italien

(Eingegangen am 18. 3. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 3. 1943)

In der ersten Mitteilung dieser Serie¹ wurde ein Rechenverfahren angegeben, mit dessen Hilfe die relative Verteilung der Kohlenstoffelektronen auf die Liganden einer Kohlenstoffkette näherungsweise ermittelt werden sollte. Die Resultate, die sich aus seiner Anwendung auf die einfachsten organischen Verbindungen, die Paraffine, ergaben, konnten zu den molaren Bildungswärmen in Beziehung gesetzt werden und gestatteten so die Berechnung der Energie einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in den gradzahligen Alkanen. Die ungesättigten Verbindungen fügen sich zwanglos in das System ein, wenn jede einen für ihre Doppel-, bzw. Dreifachbindung charakteristischen Reduktionsfaktor (η) erhält, der die der Bindung zugeordneten Postulate auf jene Beträge herabsetzt, die in die Bindung tatsächlich eingehen; die restlichen Beträge sind nicht engagiert und sind infolgedessen keine Bestandteile der Bildungswärmen.

Auf verschiedenen Gebieten der organischen Chemie wurde dieses Prinzip einer Prüfung unterzogen und ergab eine gute qualitative Deutung der Erscheinungen. In einigen Fällen konnten auch halbquantitative Aussagen gemacht werden und Verbindungsreihen nach bestimmten Eigenschaften aufgestellt werden. So zeigte die Anordnung verschiedener Hexa-aryläthane auf Grund der relativen Energie ihrer Äthanbindung, die nach dem oben angedeuteten Rechenverfahren ermittelt wurde, gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Rechnung ergab ferner im Einklang mit dem Experiment, daß die Äthanbindung im monomeren Pentaphenyläthyl durchaus normal sein müsse, daß im

¹ M. REBEK, Mh. Chem. **73** (1940) 57—81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **149** (1940) 1—25.

Monatshefte für Chemie, Band 74

Tetraphenylmethan die Bindungen zwischen den Phenylen und dem Methankohlenstoffatom etwa gleich einer gewöhnlichen (C—C)-Bindung seien, daß Hexabenzoyläthan keinerlei Dissoziationstendenz zeigen dürfe usf. Für die p-alkylierten Hexaphenyläthane, deren Dissoziationstendenz zur Zeit noch unbekannt war, konnte eine gegenüber dem Stammkörper beträchtlich erhöhte Neigung zur Monomerisation vorhergesagt werden.

Die an den experimentellen Ergebnissen kontrollierten günstigen Rechenresultate ermutigten zu weiteren Anwendungen des Verfahrens. Hier soll eine Beschreibung der neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der freien Methyle versucht werden. Zum Vergleich der Dissoziationsfähigkeit verschieden belasteter Äthane wird die gleiche Rechenmethode angewandt, wie sie in der ersten Mitteilung im Abschnitt „Freie Radikale“ beschrieben worden ist. Man berechnet den Reduktionsfaktor τ der betreffenden Verbindungen unter der Annahme, daß die Äthanbindung gleich Null ist. Je näher nun τ an die Einheit herankommt, um so größer muß die Dissoziationstendenz des Kohlenwasserstoffs sein. Ordnet man dann die substituierten Äthane nach fallenden Reduktionsfaktoren, wie sie für den Fall Äthanbindung = 0 errechnet worden sind, so erhält man eine Verbindungsreihe mit fallender Monomerisierungstendenz. Sie kann mit derjenigen verglichen werden, die sich auf Grund der experimentell bestimmten Dissoziationsgrade aufstellen läßt.

Beispiel: $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$. Die der Bindung zwischen den Äthan-C zugeordneten Postulate sind $2a_2$, wobei $a_2 = 36\tau + 6w - 32 - 9w/\tau$ wird, wenn w = Postulat des Wasserstoffatoms, 4 = Postulatsumme des Kohlenstoffatoms und τ der Reduktionsfaktor der ungesättigten Phenyle ist. Für $\tau = 1$ wird $a_2 = 4 - 3w$, die Postulatsumme — P. S. — der Bindung somit $2(4 - 3w)$ und ihre Bildungsenergie $2(4 - 3w)A/2w$, wenn A die Bildungsenergie einer (CH)-Bindung in einem gradzahligen Alkan bedeutet. Demnach wäre bei $\tau = 1$ die Bildungsenergie für die Äthanbindung im Hexaphenyläthan $(4 - 3w)A/w$ und, da $w \sim 1$, etwa gleich einer (CH)-Bindung in den Paraffinen. Sinkt aber der Reduktionsfaktor unter die Einheit, so wird a_2 sofort sehr klein. Beim Aufhören jeglicher Bindung zwischen den Äthan-C ist a_2 gleich 0, wofür sich ein τ ausrechnen läßt. Setzen wir $w = 1$, so erhalten wir $\tau = 0.978$. Führen wir die Rechnung für das Hexa-(p-butylphenyl)äthan durch, so resultiert $\tau = 0.991$. Die Bedingungen für vollkommenen Zerfall sind somit im letzteren Falle schon bei einem größeren τ bzw. bei geringerer Spannung der aromatischen Bindung erfüllt. Für unsubstituiertes Benzol ist $\tau = 0.96$.

Vollkommene, quantitative Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen, der errechneten und der auf Grund der verschiedenen Dissoziationsgrade aufgestellten, würde allerdings voll-

kommene Proportionalität zwischen der Monomerisierungstendenz der Verbindungen und ihrem Dissoziationsgrad fordern. Nun ist aber der letztere nicht bloß von der Monomerisierungstendenz der Verbindung abhängig, vielmehr sind hier noch andere Einflüsse mit im Spiel, wie z. B. die Löslichkeit der monomeren Form und die Temperatur. Immerhin darf angenommen werden, daß größere Unterschiede in der Dissoziationsfähigkeit auf Grund dieser Eigenschaft verglichen werden können.

Um zu zeigen, wie sich die Reduktionsfaktoren bei $a_2=0$ an weniger hoch arylierten Äthanen einstellen, seien die Postulate der Äthanbindungen und die $\tau_1^{a_2=0}$ für 1, 2-Diphenyl- und 1, 1, 2, 2-Tetraphenyläthan mit jenen des Hexaphenyläthans verglichen:

| | Postulat der Äthanbindung an einem Kohlenstoff, a_2 | τ_1 für $w=1$ und $a_2=0$ |
|-----------------------------|--|-----------------------------------|
| 1, 2-Diphenyläthan | $12\tau_1 - 8 - 3w/\tau_1$ | 0'9148 |
| 1, 1, 2, 2-Tetraphenyläthan | $24\tau_1 + 3w - 20 - 6w/\tau_1$ | 0'9668 |
| Hexaphenyläthan | $36\tau_1 + 6w - 32 - 9w/\tau_1$ | 0'978 |

Im folgenden sind die Postulate der dissoziierenden Bindung immer mit a_2 bezeichnet.

Alkylierte Hexaaryl- und Tetraaryläthane.

Wie schon eingangs erwähnt, machten wir in der ersten Mitteilung darauf aufmerksam, daß die p-alkylierten Hexaaryläthane eine gesteigerte Monomerisierbarkeit aufweisen müßten. Experimentaluntersuchungen von C. S. MARVEL und Mitarbeitern brachten eine Bestätigung dieser Vorhersage². Es wurde der Dissoziationsgrad von Verbindungen des Typus $(p-R-C_6H_4)_3C-C(p-R-C_6H_4)_3$ in benzolischer Lösung nach der magnetischen Methode gemessen, wobei R eine Alkylgruppe (Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl und ihre Isomeren) bedeutet. Für Hexa-p-toluyläthan ergab sich in 0'08 molarer Lösung ein Dissoziationsgrad von $16 \pm 2\%$; die Lösungen der höher alkylierten Verbindungen zeigten durchweg höheren Gehalt an monomerer Form, nämlich je nach Art des Alkyls von 17—33%. Unsere Rechnungen liefern folgende Zahlen³:

² J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2769—71; **61** (1939) 2771—75.

³ In diesen und in den folgenden Ausdrücken für die Postulate ist C_1 die Postulatsumme des Methylkohlenstoffs: Vgl. Mh. Chem. **73** (1941) 259—68, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **150** (1941) 29—38.

| R | Postulat der Äthanbindung a_2 für $w=1$ | $\gamma_1^{a_2=0}$ |
|---|--|--------------------|
| CH_3 | $45\gamma - 26 - 3C_1/\gamma - 6/\gamma$ | 0'985 |
| C_2H_5 | $3C_1\gamma + 42\gamma - 26 - 27/\gamma$ | 0'986 |
| $n\text{-C}_3\text{H}_7$ | $63\gamma - 26 - 3C_1/\gamma - 24/\gamma$ | 0'991 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ | $6C_1\gamma + 21\gamma - 26 - 18/\gamma$ | 0'985 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ | $9C_1\gamma + 36\gamma - 26 - 45/\gamma$ | 0'990 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2$ | $72\gamma - 26 - 6C_1/\gamma - 21/\gamma$ | 0'993 |
| $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}$ | $3C_1\gamma + 60\gamma - 26 - 3C_1/\gamma - 33/\gamma$ | 0'991 |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ | $3C_1\gamma + 60\gamma - 26 - 45/\gamma$ | 0'991 |

MARVEL⁴ hat drei cyclohexyl-substituierte Hexaphenyläthane dargestellt und ihren Gehalt an monomerer Form bestimmt:

- I. $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-/_2$ in 0'1 mol. benzolischer
Lösung bei 28° $9 \pm 1\%$
- II. $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}-/_2$ in 0'1 mol. benzolischer
Lösung bei 28° $10 \pm 1\%$
- III. $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-/_2$ in 0'01 mol. benzolischer
Lösung $50 \pm 7\%$

Für die Verbindungen errechnen sich die Ausdrücke ($w=1$):

| | $\gamma_1^{a_2=0}$ |
|--|--------------------|
| I. $a_2 = 53\gamma - 26 - 26/\gamma$ | 0'987 |
| II. $a_2 = 70\gamma - 26 - 43/\gamma$ | 0'991 |
| III. $a_2 = 87\gamma - 26 - 60/\gamma$ | 0'993 |

J. COOPS, W. TH. NAUTA und Mitarbeiter⁵ haben den Einfluß des Substitutionsortes auf die Dissoziierbarkeit der Tetraphenyläthane untersucht. Obwohl die Stammsubstanz, das Tetraphenyläthan, keine Neigung zur Spaltung in zwei Diphenylmethyle zeigt, konnte angenommen werden, daß Ersatz seiner Wasserstoffe durch Methylgruppen zu Verbindungen führen wird, die einen gewissen Grad von Spaltbarkeit aufweisen würden. Tatsächlich gelang der Nachweis, daß o- und p-ständige Methylgruppen die Äthanbindung schwächen, während Metasubstitution ohne Einfluß ist. Der Radikalcharakter wurde an der reversiblen Änderung der Lösungsfarbe und an der Peroxydbildung erkannt. 2, 4, 6, 2', 4', 6'-Hexamethyl-diphenylmethylechlorid vergleichen die Verfasser mit dem Triphenylchlormethan. Beim Entchloren trat

⁴ J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1550—53.

⁵ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940) 1109—16.

starke Färbung auf, doch konnte wegen rascher Disproportionierung kein Äthan gewonnen werden. Ferner wurde festgestellt, daß ein Diarylchlormethan mit vier o-ständigen Methylgruppen beim Halogenentzug zu einem dissoziierbaren Äthan führt und daß der weitere Ersatz der m-Wasserstoffatome durch Methyl die Monomerisierbarkeit nicht beeinträchtigt. Der Austausch einer o-ständigen Gruppe durch eine p-ständige schwächt die Spaltungstendenz. Nachdem keine magnetischen Messungen angestellt worden sind, kann ein Ordnen der einzelnen Verbindungen etwa nach steigender Dissoziierbarkeit nur ganz beiläufig vorgenommen werden, da ja die bei Temperaturerhöhung eintretende Färbung der Lösung noch kein Maß für den Umfang der Spaltung darstellt. Vergleichen wir die experimentellen Resultate mit den Ergebnissen unserer Rechnungen, so zeigt sich jedenfalls ganz klar der Gegensatz zwischen o- und p-Substitution einerseits und m-Substitution anderseits. Die stärkere Beeinflussung der Spaltungstendenz durch o-ständige Methylgruppen im Vergleich zu den p-ständigen läßt sich allerdings aus den Ausdrücken für a_2 nicht herauslesen, da diese für das dissoziierende Bis-[2, 2', 6, 6'-Tetramethyl-diphenylmethyl] und das beständige Bis-[2, 2', 4, 4'-Tetramethyl-diphenylmethyl] identisch sind.

| Anzahl und Stellung der Methylgruppen | a_2 für $w=1$ | Experimenteller Befund bezüglich der Spaltungstendenz |
|--|---|---|
| I. 2, 4, 6, 2', 4', 6' | $42\eta - 17 - 6C_1/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.989$ | Dissoziation und sofortige Disproportionierung |
| II. 2, 6, 2', 6' | $36\eta - 17 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.984$ | Dissoziation, Empfindlich- keit für O_2 , Gelbfärbung in Lösung |
| III. 3, 5, 3', 5' | $24\eta + 4C_1 - 33 - 6/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.964$ | Keinerlei Anzeichen einer Dissoziation |
| IV. 2, 3, 5, 6, 2', 3', 5', 6' | $36\eta + 4C_1 - 33 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.982$ | Dissoziation wie bei II. |
| V. 2, 6, 2' | $33\eta - 17 - 3C_1/\eta - 3/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.981$ | Rosafärbung der Lösung während der Bildung des Äthans |
| VI. 2, 2' und 4, 4' (zwei Verbindungen) | $30\eta - 17 - 2C_1/\eta - 4/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.978$ | Wie III. |
| VII. 2, 4, 2', 4' | $36\eta - 17 - 4C_1/\eta - 2/\eta$ $\eta^{a_2=0} = 0.984$ | Wie III. |

Wie schon erwähnt, wird das Bild durch den Unterschied zwischen o-bedingter und p-bedingter Beeinflussung gestört. Dies ist bei einem Näherungsverfahren, das für alle Ringbindungen ein konstantes η annimmt, nicht sehr überraschend. Man kann sich sehr wohl denken, daß 1, 2, 2'-Substitution im Benzolring stärkere Spannungen verursacht als 1, 2, 4-Substitution und daher im ersteren Falle mit einem kleinern Reduktionsfaktor gerechnet werden muß als im zweiten. Genaue Zahlen für die Verbrennungswärmen isomerer Benzolhomologen könnten in dieser Richtung aufschlußreich sein.

p-Benzoyltriphenylmethyl und Dibenzoyl-tetra-
phenyläthan.

G. WITTIG, W. KAIRIES und W. HOPF⁶ vermuteten, daß p-Benzoyltriphenylmethyl Ähnlichkeit mit dem in dimerer Form auftretenden Benzoyl-diphenylmethyl haben müßte. Sie fanden jedoch, daß es vielmehr dem Triphenylmethyl nahesteht, da es glatt ein Peroxyd bildet, während das dimere Benzoyldiphenylmethyl vom Sauerstoff gar nicht angegriffen wird.

$$\begin{array}{ll} (p\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{I}_2 & a_2=48\eta+(O)\eta-35-14/\eta \\ & \eta^{a_2=0}=0.987 \\ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{I}_2 & a_2=12\eta+(O)-10-3/\eta \\ & \eta^{a_2=0}=0.953 \end{array}$$

Für die Postulatsumme des Ketonsauerstoffs läßt sich aus den Verbrennungswärmen der Ketone der Wert $(O)=1.8w$ errechnen.

Die Rechnung ergibt somit in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, daß von den zwei Verbindungen nur die erste Radikalcharakter aufweisen kann.

Ungesättigte Gruppen und Aryle als Substituenten
an den Benzolringen des Hexaphenyläthans.

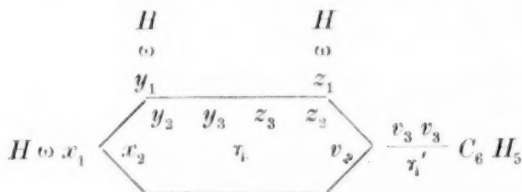
Vertritt eine ungesättigte Gruppe oder ein Aryl ein Wasserstoffatom des Benzols, so kann man die Rechnung zur Ermittlung der Bindungspostulate von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aus führen: die dazwischen liegende Bindung wird entweder als Einfachbindung ohne Reduktionsfaktor oder aber als Bindung mit (gleichem oder verschiedenem) η gewertet. Wie ver-

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 767—76.

schieden sich die Ausdrücke bei Beobachtung des einen oder des anderen Gesichtspunktes stellen, läßt sich am einfachen Beispiel des Diphenyls aufzeigen:

x_1 , y_1 und z_1 sind die Postulate der (CH)-Bindungen an den C-Atomen C_x , C_y und C_z

x_2 , y_2 , y_3 , z_3 , z_2 und v_2 sind die Postulate der Ringbindungen, wobei je zwei Postulate mit dem gleichen Index zusammen einer Ringbindung zugeordnet sind.



v_3 und v_3 Postulate der Zwischenringbindung.

Nach obigem allgemeinen Schema ermitteln sich folgende, den einzelnen Bindungen zugeordnete Postulatpaare:

$$\begin{aligned} \begin{cases} w \\ x_1 = w\eta'/\eta^2 \end{cases} & \begin{cases} w \\ y_1 = w/\eta' \end{cases} & \begin{cases} w \\ z_1 = w\eta'/\eta^2 \end{cases} & \begin{cases} x_2 \\ y_2 = x_2\eta/\eta' \end{cases} & \begin{cases} y_3 \\ z_3 = y_3\eta'/\eta \end{cases} \\ & \begin{cases} z_2 \\ v_2 = z_2\eta/\eta' \end{cases} & \begin{cases} v_3 \\ v_3 = 12 + 3/\eta - 12\eta/\eta' - 2/\eta' \end{cases} \end{aligned}$$

Wertet man die interanellare Bindung als Einfachbindung, dann ist $\eta' = 1$, setzt man sie dagegen gleich einer aromatischen Ringbindung, ist $\eta' = \eta$. Den tatsächlichen Verhältnissen dürfte man am nächsten kommen mit der Annahme einer Zwischenstufe, d. h. einer Bindung mit $1 > \eta' > \eta$.

In Verbindung damit ist die Feststellung von Interesse, daß nach röntgenographischen Untersuchungen [JAGATTARAN DHAR, Indian J. Physics 7 (1932)] die (C—C)-Bindung, die die Benzolringe verknüpft, von diesen hinsichtlich ihres Abstandes beeinflußt wird und weder aliphatischer noch aromatischer Natur ist.

Bei $\eta' = 1$ sind die Unterschiede zwischen den Postulaten der einzelnen Postulatpaare viel größer als bei $\eta' = \eta$. In der Sprache der Elektronentheorie hieße dies, daß bei $\eta' = 1$ die Bindungen im Molekül polarer sind als bei $\eta' = \eta$.

Di-m-biphenylyl-tetraphenyläthan und Hexa-m-biphenyläthan.

Der große Einfluß der Diphenylgruppe auf die Zerfallstendenz der damit belasteten Äthane ist hinlänglich bekannt. Die klassischen Untersuchungen betrafen mit Phenylradikalen p-substituierte Hexaphenyläthane. Nun haben MARVEL und Mit-

arbeiter⁷ gezeigt, daß auch m-ständige Phenylgruppen eine ähnliche, wenn auch etwas schwächere Wirkung auszuüben vermögen: sie fanden, daß Di-m-biphenyl-tetraphenyläthan in 3.6 % benzolischer Lösung bei 25° zu 11—12 %, Hexa-m-biphenyläthan in 2.5 % benzolischer Lösung bei 25° dagegen zu 59—60 % in freie Radikale zerfallen. Die entsprechenden p-Isomeren zeigen unter den gleichen Bedingungen 13—14 % bzw. 100 % Dissoziation.

Führen wir die Analyse der Moleküle im Sinne der eben gemachten Überlegungen durch, d. h. charakterisieren wir die Zwischenringbindung mit η' , so ergeben sich für die einzelnen a_2 der m- und p-Isomeren die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} &(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-/2 \\ &\quad \text{p- } a_2 = 36\eta + 12\eta^2/\eta' + 2\eta/\eta' - 26 - 8/\eta - 3\eta'/\eta^2 - 12\eta'/\eta \quad \text{I.} \\ &\quad \text{m- } a_2 = 36\eta + 12\eta' - 27 + 3\eta'/\eta - 12\eta/\eta' - 9/\eta - 2/\eta' \quad \text{Ia.} \\ &(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-/2 \\ &\quad \text{p- } a_2 = 36\eta + 36\eta^2/\eta' + 6\eta/\eta' - 26 - 36\eta'/\eta - 9\eta'/\eta^2 - 6/\eta \quad \text{II.} \\ &\quad \text{m- } a_2 = 36\eta + 36\eta' + 9\eta'/\eta - 29 - 36\eta/\eta' - 9/\eta - 6/\eta' \quad \text{IIa.} \end{aligned}$$

Für $\eta' = \eta$ wird I. = Ia. und II. = IIa. d. h. p- und m-Isomere sollten sich gleich verhalten; für $\eta' = 1$ wird a_2 :

$$\begin{aligned} &\text{I. } 12\eta^2 + 38\eta - 26 - 20/\eta - 3/\eta^2 \\ &\text{Ia. } 24\eta - 17 - 6/\eta \\ &\text{II. } 36\eta^2 + 42\eta - 26 - 42/\eta - 9/\eta^2 \\ &\text{IIa. } 1 \end{aligned}$$

Hier wäre der Zerfallsunterschied zwischen I. (p-) und Ia. (m-) groß, während IIa. (m-) überhaupt nicht dissoziieren dürfte, da sein a_2 für $\eta' = 1$ gleich 1 ist. Die von MARVEL aufgefundenen Zerfallsverhältnisse werden am besten beschrieben, wenn η' nahe an η , doch etwas größer als dieses angenommen wird: dann ist a_2 für die Verbindung I. etwas kleiner als jenes für Ia. und a_2 für II. kleiner als jenes für IIa., d. h. Verbindung I. dissoziiert etwas stärker als Ia. bzw. II. stärker als IIa.

Äthane mit phenylierten Styrylgruppen.

G. WITTIG und H. KOSACK⁸ haben vier Äthane mit wechselnder Zahl von Styrylgruppen synthetisiert und auf ihre Mono-

⁷ J. Amer. chem. Soc. **61** 77—78; **61** (1939) 2008—10.

⁸ LIEBIGS Ann. Chem. **529** (1937) 167—84.

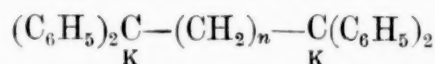
merisierungsfähigkeit untersucht. Dabei ergab sich steigende Zerfallstendenz in der Reihe:

| | $w=1$ | $\eta^{a_2=0}$ |
|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| steigende Zerfallstendenz | | |
| $(C_6H_5)_2C=CH(C_6H_5)_2C- /_2$ | $a_2 = 48\eta - 35 - 12/\eta$ | 0'983 |
| $\{(C_6H_5)_2C=CH\}_2CH- /_2$ | $56\eta - 43 - 12/\eta$ | 0'985 |
| $\{(C_6H_5)_2C=CH\}_2(C_6H_5)C- /_2$ | $60\eta - 44 - 15/\eta$ | 0'987 |
| $\{(C_6H_5)_2C=CH\}_3C- /_2$ | $84\eta - 65 - 18/\eta$ | 0'990 |

Die Ausdrücke für a_2 wurden mit demselben Reduktionsfaktor für die Benzolringbindungen wie für die Doppelbindungen erhalten; außerdem wurden die zwischen der Doppelbindung und den Benzolringen vermittelnden Bindungen ebenfalls mit dem gleichen η gerechnet. Diese Vereinfachung ist wohl ebensowenig gestattet als die analoge an den Diphenylyläthanen, doch dürfte sie den Vergleich der obigen, ähnlich gebauten Verbindungen nicht allzusehr stören. Tatsächlich bewegen sich die Ausdrücke für a_2 und die Zahlen für $\eta^{a_2=0}$ ganz im Sinne der Dissoziationsreihe.

1, 1, 2, 2-Tetraphenyleykloalkane.

G. WITTIG und Mitarbeiter⁹ haben den Einfluß von Phenylgruppen auf die Bildungsmöglichkeit und Beständigkeit von Cykloparaffinen untersucht und gefunden, daß mit Ausnahme des Dreiringes die 1, 1, 2, 2-tetraphenylsubstituierten Ringe als nicht existenzfähig betrachtet werden müßten. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß Metallentzug bei Verbindungen vom Typus

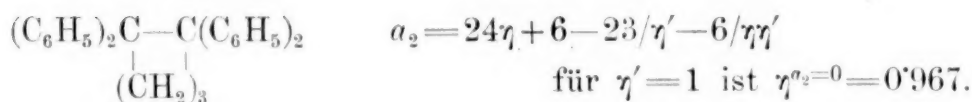


nur bei $n=1$ zum Ringschluß führte. Das so entstehende 1, 1, 2, 2-Tetraphenyleyclopropan erwies sich überraschenderweise als gut beständig, selbst unter Bedingungen, unter denen Tetraphenyl-dimethyläthan in as-Diphenyläthan und as-Diphenyläthylen zerfällt.

Die Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse durch die Ermittlung der Bindungspostulate ergab folgendes: Das 1, 1, 2, 2-Tetraphenyleyclobutan läßt sich nicht geschlossen auflösen. Ein Vergleich der Ausdrücke für a_2 (Postulat der Ringbindung zwischen den zwei phenylsubstituierten Kohlenstoffatomen) im Drei- und Fünfring unter Verwendung von η für die Benzol-

⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 2053—60.

ringe und η' für die Ringe der Cycloalkane läßt den Fünfring als beständiger erscheinen:



Die Ausdrücke für a_2 sind zwar gleich, doch gilt zu bedenken, daß der Dreiring viel gespannter ist und daher sein η' kleiner sein muß als jenes des Fünfringes, der praktisch — zumindest im unsubstituierten Zustande — als spannungslos angesehen werden darf. Daß sich Tetraphenylcyclobutan, -penta- und -hexan im Sinne der obigen Reaktion nicht bilden, kann allerdings auch andere Gründe haben, z. B. den, daß die beiden reaktionsfähigen Kohlenstoffatome durch die Substituenten verhindert werden, sich soweit zu nähern, daß Ringschluß eintritt, ein Umstand, der für die Dreierkette natürlich nicht so sehr in Betracht kommt. Ein Versuch, die Verbindungen auf andere Weise herzustellen, etwa über ein 2,2,3,3-Tetraphenyl-butan-derivat, so daß Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 der Butankette angestrebt würde, könnte vielleicht hier Klarheit schaffen.

Damit ist allerdings die Frage nach der Beständigkeit des Tetraphenylcyclopropans noch nicht beantwortet. Den wahren Grund seiner Stabilität hat wohl WITTIG erkannt, indem er Konjugation der Dreiringelektronen mit jenen der Phenylringe annahm: solcherart entsteht ein System ähnlich demjenigen des Tetraphenyläthylens, das ja auch weit beständiger ist als das analoge Paraffinderivat. Wollen wir diese Annahme in der Sprache der Postulate ausdrücken, dann müssen wir die Bindung zwischen den Phenylen und den Cyclopropankohlenstoffen ebenfalls mit einem Reduktionsfaktor versehen. Mit der Vereinfachung, daß die Reduktionsfaktoren der Phenyle, des Dreiringes und der Zwischenbindungen untereinander gleich sind, ergibt sich als Postulat der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 an einem derselben

$$a_2 = 2 - 1/\eta \quad \text{und} \quad \eta^{a_2=0} = 0.5,$$

was nach den bisherigen Ausführungen nur im Sinne ihrer großen Festigkeit interpretiert werden kann. Ein Vergleich der Charakteristiken dieser Bindung mit denen der Äthan-, Äthylen- und Acetylenbindung in den analogen Molekülen ergibt:

| | a_3 | $\gamma^{a_2=0}$ |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------|
| s-Tetraphenyläthan | $24\gamma - 17 - 6/\gamma$ | 0.967 |
| 1, 1, 2, 2-Tetraphenylcyclopropan | $2 - 1/\gamma$ | 0.5 |
| Tetraphenyläthylen | $4 - 2/\gamma$ | 0.5 |
| Diphenylacetylen | $4 - 1/\gamma$ | 0.25 |

Die Werte stimmen mit dem Erfahrungsbild insofern gut überein, als die zugehörigen Bindungen auch tatsächlich in der Richtung von oben nach unten an Festigkeit zunehmen.

1, 4-Dikalium-1, 1, 4, 4-tetraphenylbutan liefert beim Metallentzug zwei Mol as-Diphenyläthylen: die Reaktion ist ein Sonderfall der CRIEGEESchen Regel, denn das entstehende 1, 4-Diradikal zerfällt an der 2, 3-Bindung. Bei der Überlegung, daß die beiden einsamen Elektronen der Radikalkohlenstoffatome mit den Phenylen in Wechselwirkung treten¹⁰, ergibt sich für das Postulat der 2, 3-Bindung:

$$a_2 = 24\gamma - 20 - 4/\gamma \sim 0 \qquad \gamma^{a_2=0} = 1$$

Die Bindungsmöglichkeit fällt zu Null ab und Zerfall tritt ein.

Zusammenfassung.

Das in der ersten Mitteilung auch für die freien Radikale entwickelte System wurde an den neueren Erfahrungen auf diesem Gebiete erprobt. Die Ausdrücke für die Postulate der Äthanbindung in den durch Alkyl- und Arylgruppen substituierten Tetra- und Hexaaryläthanen zeigten meistens parallelen Gang mit dem Dissoziationsumfang. In einigen Fällen mangelnder Übereinstimmung konnte diese durch eine Verfeinerung des Ansatzes erreicht werden.

¹⁰ Messungen von G. KARAGUNIS und TH. JANNAKOPOULOS [Z. physik. Chem. Abt. B. 47 (1940) 343–56] ergaben, daß Triphenylmethyl und Tri-biphenylmethyl dipollos sind. Die Verfasser erklären diesen Umstand damit, daß das ungepaarte Elektron nicht lokalisiert, sondern über das ganze Molekül verteilt ist.

Interessant ist, daß der mit der Kettenlänge wachsende radikalfördernde Einfluß p-ständiger Alkyle, der theoretischen Deutungen schwer zugänglich ist, im Sinne der Postulattheorie leicht beschrieben werden kann. Effekte, die durch die Stellung der Benzoylgruppe oder durch p- bzw. m-ständige Phenyle verursacht werden, ferner die Zerfallstendenz styrylsubstituierter Äthane lassen sich richtig angeben.

Endlich wurde eine Deutung der Verhältnisse an den arylierten Cycloparaffinen versucht und der Zerfall des 1,4-Dikalium-1,1,4,4-tetraphenylbutans bei Metallentzug als Sonderfall der CRIEGEESchen Regel dargestellt.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 143: Benzolderivate XIX. (Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$)

Von

E. HERZ, L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH

o. M. d. Akad. d. Wiss.

249. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 1. 4. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 5. 1943)

Die Analyse der Ramanspektren monosubstituierter Benzole $C_6H_5 \cdot X$ mit „einfachem“ Substituenten X

 $(X = NH_2, OH, F, CH_3, Cl, SH, Br, J)$

wurde in der 16. Mitteilung dieser Reihe von KOHLRAUSCH-WITTEK¹ durchgeführt. Für komplexe Substituenten findet man eine eingehende Analyse für den Fall des Nitrobenzols mit $X = NO_2$ in der Arbeit von WITTEK² und Ansätze zur Analyse der Spektren von benzoesaurem Äthyl mit $X = CO \cdot OC_2H_5$ bzw. Benzoylchlorid mit $X = CO \cdot Cl$ bzw. Acetophenon mit $X = CO \cdot CH_3$ in den gleichfalls aus unserem Institut stammenden Arbeiten von KOHLRAUSCH-STOCKMAIR³ bzw. KOHLRAUSCH-PONGRATZ-STOCKMAIR⁴ und PENDL-RADINGER⁵ bzw. KAHOVEC-WAGNER⁶.

Um die Grundlagen für das Verständnis der demnächst zu behandelnden Spektren der kernsubstituierten Benzoesäuren und der Methylester zu schaffen, wird in der vorliegenden Mitteilung der Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ eingehend untersucht. Das zugehörige experimentelle Material wurde zu diesem Zweck durch Neuaufnahmen an Benzoylfluorid und Benzoyljodid, durch Aufnahmen mit großer Dispersion und durch Polarisationsmessungen an $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ mit $Y = H, CH_3, OCH_3, F, Cl, Br$ und durch Kristall-

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. H. WITTEK, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **150** (1941) 75; Mh. Chem. **74** (1941) 1.

² H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 315.

³ K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **144** (1935) 448; Mh. Chem. **66** (1935) 316.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ u. W. STOCKMAIR, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **144** (1935) 678; Mh. Chem. **67** (1935) 104.

⁵ E. PENDL u. G. RADINGER, S.-B. Akad. Wiss. Wien II b, **148** (1939) 76; Mh. Chem. **72** (1939) 378.

⁶ L. KAHOVEC u. J. WAGNER, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 323.

pulveraufnahmen an Benzoessäure und Benzamid wesentlich erweitert. Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang, zeichnerisch in Fig. 1 zusammengestellt.

Wir haben der I. G. Farbenindustrie, die uns dank der Vermittlung des Herrn Direktor Dr. O. BAYER Flußsäureätherat überließ, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten weitgehend unterstützt, den Dank auszusprechen.

Diskussion der Ergebnisse.

1) Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$.

Die Analyse der Spektren der Stoffe $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ erfolgt in der üblichen Art durch Ausführung des bei zunehmendem Gewicht und abnehmender Festigkeit der Bindung $C \cdot Y$ sich einstellenden spektralen Überganges zum Radikal $C_6H_5 \cdot CO$, für dessen Spektrum das des Benzaldehyds (mit $Y=H$) nach Eliminierung der CH -Frequenzen seiner Methingruppe verwendet wird. Da die Analyse in einer Zurückführung der komplizierteren Spektren von $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ auf das einfachere Spektrum von $C_6H_5 \cdot CO$ besteht, muß die Deutung des letzteren allem andern vorangehen. Später dienen dann die Spektren der Stoffe $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ ihrerseits als Radikalspektren bei der Analyse der komplizierteren Fälle $Z \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Y$.

Benzaldehyd hat bestenfalls nur mehr die Molekülebene σ_y als Symmetrieebene, gehört somit zur Punktgruppe C_s . Die Abzählung ergibt die folgende Verteilung der Schwingungsformen auf die zwei Symmetrieklassen:

| | | C_6H_5 | | $C \cdot CO \cdot H$ | |
|------------|---------|---------------------------|-----------------|--|---------------|
| | | Kette | CH | Kette | CH |
| σ_y | | | | | |
| A' | s p a | ω_1 bis ω_9 | $5\delta, 5\nu$ | $\omega', \omega'', \Delta', \Delta''$ | δ, ν |
| A'' | as dp a | Γ_1 bis Γ_3 | 5γ | Γ', Γ'' | γ |

Drei der zu den Kettenschwingungen $\omega', \omega'', \Delta', \Delta'', \Gamma', \Gamma''$ der Seitenkette $C \cdot CO$ gehörigen Frequenzen treten als $\Gamma'(CX)$, $\omega_{10}(CX)$, $\omega_{11}(CX)$ auch in $C_6H_5 \cdot X$ mit einheitlichem Substituenten X (z. B. $X=Cl$) auf. Ferner sind ω'' als $C:O$ -Frequenz 1698, $\delta(CH)=1389$ und $\nu(CH)=2735$ als bekannte Methinfrequenzen der Aldehydgruppe sofort zu agnoszieren. Die überwiegende Zahl der restlichen Frequenzen läßt sich durch Vergleich mit einem passenden Beispiel der bereits analysierten Monobenzole mit Sicherheit den Ketten- und CH -Schwingungen des Phenylrestes zuordnen. Tabelle 1 zeigt diesen Vergleich zwischen Chlorbenzol

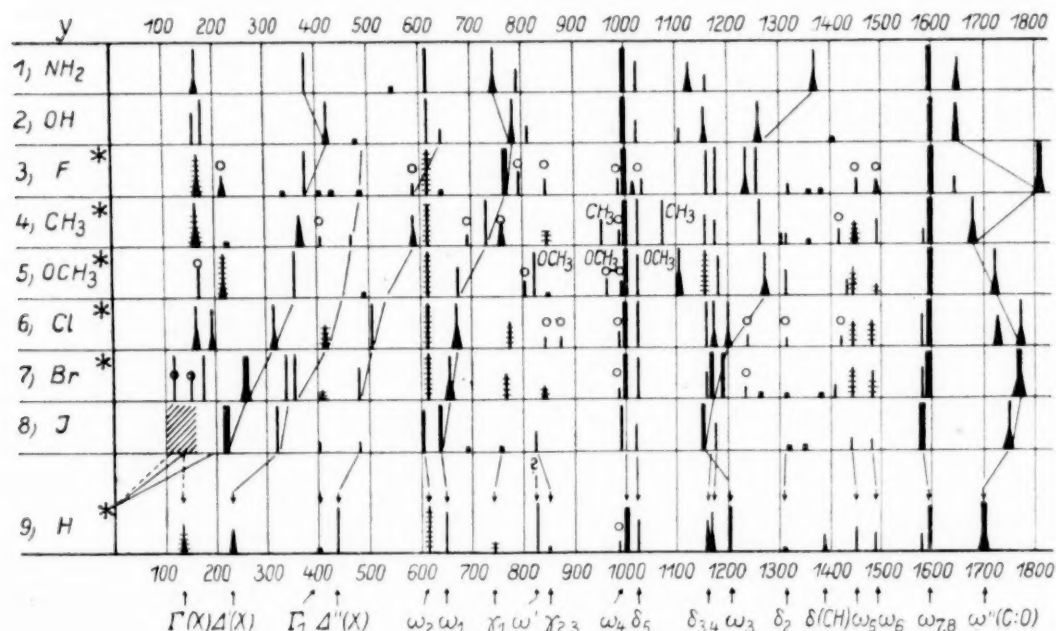
und Benzaldehyd. Im wesentlichen ist es nur die Zuordnung von ω_1 und ω' , die Schwierigkeiten bereitet; das liegt wahrscheinlich daran, daß es sich um benachbarte gleichrassige Schwingungen handelt, die beide ungefähr gleichviel vom Charakter ω_1 und ω' besitzen und die daher schwer unterscheidbar sind. Möglicherweise wäre die Vertauschung der Zuordnung, wenn eine solche in diesem Fall überhaupt Sinn hat, am Platz. Man beachte, daß trotz der Symmetrie-Erniedrigung, die beim Übergang vom Chlorbenzol (C_{2v}) zum Benzaldehyd (C_s) eintritt, die Kettenschwingung ω_2 (Nr. 7) des Ringes depolarisiert bleibt; nicht aber ω_5 (Nr. 22) und $\omega_{7,8}$ (Nr. 24/25). Bei ω_6 mag Fehlmessung vorliegen (vergl.

Tabelle 1. *Deutung und Vergleich der Schwingungsspektren von Chlorbenzol und Benzaldehyd.*

| Nr. | Zuordnung | $C_6H_5 \cdot Cl$ | $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$ |
|-----|-----------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | $\Gamma' (X)$ | 196 (8 b, 0'66) | 133 (3 sb, 0'71) |
| 2 | $\omega_{10}; \Delta' (X)$ | 297 (3 b, 0'72) | 231 (2 sb, dp?) |
| 3 | Γ_2 | verdeckt | 400 (0, dp?) |
| 4 | $\omega_{11}; \Delta'' (X)$ | 418 (8 b, 0'28) | 437 (5, 0'40) |
| 5 | Γ_1 | 467 [0] | verdeckt |
| 6 | Γ_3 | [~ 500] | ? |
| 7 | ω_2 | 616 (6, 0'74) | 614 (6 s, 0'80) |
| 8 | $\gamma_{4,5}$ | (690) | ? |
| 9 | ω_1 | 702 (10, 0'21) | 649 (4, 0'54) |
| 10 | γ_1 | 741 (1 b) | 744 ($1/2$, dp?) |
| 11 | $\omega' (X)$ | — | 828 (5, 0'14) |
| 12 | $\gamma_{2,3}$ | 832 (2) | 852 (00) |
| 13 | ? | 987 (1) | 989 ($1/2$) |
| 14 | ω_4 | 1002 (15, 0'05) | 1000 (14 s, 0'08) |
| 15 | δ_5 | 1024 (12, p) | 1022 (3, p) |
| 16 | ω_3 | 1083 (7 b, 0'10) | 1204 (8, 0'25) |
| 17 | $\delta_4(dp)$ | 1153 (3) | 1160 (3 b) |
| 18 | $\delta_3(p)$ | 1174 (1) 0'50) | 1166 (4 b) 0'36) |
| 19 | $\delta_2(dp)$ | 1322 ($1/2$) | 1311 (00) |
| 20 | $\delta_1(dp)$ | 1372 (0) | verdeckt |
| 21 | $\delta (CH)$ | — | 1389 (1 b, 0'32) |
| 22 | $\omega_5(dp)$ | 1443 (1) | 1453 (2, 0'33?) |
| 23 | $\omega_6(p)$ | 1479 (1) | 1489 (1, 0'49) |
| 24 | } $\omega_{7,8}$ | 1563 (1) | 1583 (1) 0'44) |
| 25 | | 1583 (7) 0'68) | 1595 (12) |
| 26 | $(\omega'' C:O)$ | — | 1698 (10 b, 0'26) |
| 27 | $\nu (CH)$ | — | 2735 (1 d) |
| 28 | ν | 3059 (10, 0'31) | 3065 (4 b, 0'57) |

den Anhang); über $\omega_{7,8}$ wird weiter unten (Abschnitt 4 b) noch gesprochen werden⁷.

2) Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y \rightarrow C_6H_5 \cdot CO$ -Radikal.



Figur 1. Der spektrale Übergang $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y \rightarrow C_6H_5 \cdot CO$ -Radikal. Für mit * bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor; quergestrichelte Linien wurden depolarisiert gemessen, für sehr schwache oder mit o gekennzeichnete schwache Linien konnte o nicht bestimmt werden. Im Radikalspektrum ist die $\delta(CH)$ -Linie bei 1390 wegzudenken, da im Radikal die CH-Bindung der $CO \cdot H$ -Gruppe fehlt.

Wenn im allgemeinen der in Fig. 1 dargestellte spektrale Übergang zwanglos durchgeführt und so die Zusammengehörigkeit der Frequenzen in den einzelnen Spektren ziemlich zweifelsfrei festgestellt werden kann, so muß doch auf gewisse Einzelheiten, die Schwierigkeiten bereiten, verwiesen werden:

a) Bei *Benzamid* Nr. 1 besteht die Unklarheit, ob man so wie in Fig. 1 das Spektrum des geschmolzenen Stoffes oder jenes des kristallisierten Stoffes zu verwenden hat: beide unterscheiden sich überraschend stark voneinander (vgl. Anhang).

b) In den drei obersten Spektren fügen sich die Linien um 800 cm^{-1} nicht dem allgemeinen Gang.

⁷ In der analogen Tabelle 1 in H. WITTEK'S² Arbeit ist ein sinnstörender Schreibfehler unterlaufen: Die drittniederste polarisierte Linie in den Spektren von $C_6H_5 \cdot Cl$ und $C_6H_5 \cdot NO_2$ gehört natürlich nicht zu einer Γ_2 -Schwingung der Klasse A_2 sondern zu ω_{11} der Klasse A_1 ; die ein wenig tiefer zu erwartende Γ_2 -Frequenz blieb unbeobachtet.

c) In Benzoylfluorid Nr. 3 ist die Verdopplung der zu ω_3 gehörigen Linie (1239+1257) nicht verständlich, ebensowenig wie das Linienpaar 1016+1035.

d) In Acetophenon Nr. 4 gehören die Linien 954 und 1074 offenbar zur Methylgruppe in $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; sie treten, wie die folgenden Zahlen dartun, auch in para-substituierten (andere wurden noch nicht untersucht) Acetophenonen $^6 \text{Z}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ unter Wahrung der Frequenzhöhe auf:

| Z=H | NH ₂ | OH | CH ₃ | OCH ₃ | Cl | Br |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------|------------------|----------|----------|
| 954 (2) | 961 (4) | 960 (4) | 956 (2) | 957 (8) | 956 (5) | 958 (2) |
| 1074 (6b) | 1069 (8) | 1074 (7b) | 1071 (6) | 1078 (10) | 1071 (8) | 1068 (8) |

e) Im benzoesauren Methyl Nr. 5 passen die Linien 825 (8, p), 966 (1), 1112 (3, p) gleichfalls nicht zum Frequenzgang und sind offenbar als innere Schwingungen der $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ Gruppe zu deuten. Im kernsubstituierten benzoesauren Methyl sind bei o- und p-Stellung in der Tat die stärkeren dieser Linien bei 830 und 1100 fast stets vorhanden, während bei m-Stellung die Verhältnisse weniger klar sind.

f) Im Benzoylbromid kann das Linienpaar 340 (6) + 355 (5) als eine durch *Fermi*-Resonanz von 347 mit 2·173 entstandene Aufspaltung gedeutet werden. Im Frequenzgebiet um 1170 werden die Verhältnisse unübersichtlich wegen der Resonanzabstoßung der beiden nahe gleichfrequenten und gleichrassigen Schwingungen ω_3 und δ_3 . (In der Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$ tritt dasselbe für $\text{X}=\text{F}$ ein; vgl. KOHLRAUSCH-WITTEK ¹.)

g) Im Benzoyljodid konnte die breite, im Frequenzgebiet 100—160 cm^{-1} auftretende Plattenschwärzung (Überlagerung von 3 Ramanlinien und 2 Hg-Trabanten) nicht aufgelöst werden, zumal nur mit normaler Dispersion und vergrößerter Spaltbreite gearbeitet werden konnte. Im hohen Frequenzgebiet wird δ_3 von ω_3 überdeckt; δ_3 gehört im Falle der Symmetrie C_{2v} (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$) zur Klasse B_1 , ω_3 zur Klasse A_1 , weshalb zufällige Entartung zulässig wäre.

h) In allen Stoffen, die mit großer Dispersion spektroskopiert werden konnten, wurden ebenso wie in den Monoderivaten ² $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$ mit $\text{X}=\text{NH}_2$, OH, F, CH₃, Cl, SH, Br, J neben $\omega_4 \sim 1000$ Trabanten bei ~ 990 gefunden. Im Durchschnitt beträgt der Abstand beider Linien voneinander in den „einfachen“ Monobenzolen ² 11, bei den hier untersuchten Stoffen 12, bei Benzol selbst 8·4 cm^{-1} , während im letzteren Fall der Abstand

63 cm^{-1} zu erwarten wäre, wenn der Trabant als zum isotopen Molekül $\text{C}_5^{12}\text{C}^{13}\text{H}_6$ gehörig angesehen wird (vgl. die Diskussion bei KOHLRAUSCH-WITTEK)¹. Koppelung dieser Schwingung ω_4 des isotopen Moleküles mit einer gleichrassigen anderen (z. B. mit ω_3 in Benzol) kann durch Resonanzabstoßung den erwarteten Abstand verändern; im Falle der Monoderivate, bei denen ω_3 wesentlich höher liegt als in Benzol, ist keine Möglichkeit für einen solchen zusätzlichen Einfluß ersichtlich. Daher dürfte obiger Trabant nicht ohneweiters als Isotopenfrequenz erklärbar sein.

i) Die im Benzaldehyd Nr. 9 bei 828 gelegene und in Tab. 1 als $\omega'(X)$ gedeutete Linie hat anscheinend kein Analogon in den Spektren Nr. 1 bis Nr. 8. Auch in den kernsubstituierten Benzaldehyden $\text{Z}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{H}$ findet sie sich mit vergleichbarer Intensität nur bei p-Substitution, während sie bei o-Substitution nur schwach auftritt und bei den meta-Derivaten fehlt. Es scheint schwierig zu sein, ein Verständnis für dieses Verhalten zu gewinnen.

3) Die Polarisationsverhältnisse.

Macht man die übliche Annahme, daß ähnlichen Schwingungsformen auch ähnliche Depolarisationsfaktoren zukommen, dann kann man die in Fig. 1 getroffene Zuordnung auch an den ρ -Werten einer ungefähren Kontrolle unterwerfen. Dies geschieht unter Fortlassung des in bezug auf ρ ungesicherten tiefen Frequenzbereiches ($\omega < 200$) in Tabelle 2.

Die Numerierung bzw. die Bezeichnung der einzelnen Kästchen in Tab. 2 entspricht jener von Tab. 1; neben der Frequenz ist in Klammern die subjektiv geschätzte Intensität, hierauf die auf der Polarisationsaufnahme gemessene Intensität $i_\pi + i_\sigma = J$ und dann $\rho = i_\sigma/i_\pi$ angegeben. Das Ringzeichen o bedeutet, daß ρ nicht bestimmt werden konnte; p und dp sind subjektive Schätzwerte für ρ . Im allgemeinen kann man mit Rücksicht auf die geringe Genauigkeit der ρ -Bestimmung mit der Übereinstimmung der Werte innerhalb eines Kästchens zufrieden sein. Stärkere Abweichungen treten auf in Nr. 17, 18 für $\text{Y}=\text{OCH}_3$ und Nr. 22 für $\text{Y}=\text{H}$; bei den schwachen Linien von Nr. 22 und 23 ist die Meßgenauigkeit noch geringer. — Die starke Intensitätszunahme und Frequenzabnahme bei den Linien im ersten unbezeichneten Kästchen in der Richtung $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ beweist, daß es sich dabei um C-Y-Schwingungen handelt.

Tabelle 2. *Polarisationsverhältnisse in den Spektren von $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$.*

| Y | | | 2, Δ' (X) | | 4, Δ'' (X) | | 7, ω_2 | | 9, ω_1 | |
|------------------|----------|----------|-----------------------|-----|-----------------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| F | 378 (7) | 22 0'40 | 487 (0) | ○ | 587 ($\frac{1}{2}$) | ○ | 616 (7) | 24 1'03 | 769 (10) | 36 0'21 |
| CH ₃ | 368 (3) | 14 p | 464 ($\frac{1}{2}$) | dp? | 587 (3) | dp? | 617 (6) | 31 0'78 | 731 (7) | 39 0'21 |
| OCH ₃ | 359 (3) | 50 0'21 | ? | | ? | | 616 (5) | 52 0'83 | 676 (3) | 19 0'43 |
| Cl | 313 (6) | 48 0'28 | 415 (2) | dp | 507 (6) | 61 0'24 | 616 (7) | 40 0'78 | 671 (6) | 59 0'17 |
| Br | 260 (12) | 157 0'26 | 347 (6) | p | 481 (3) | 29 0'32 | 615 (6) | 41 0'78 | 658 (6) | 64 0'21 |
| H | | | 231 (2) | dp? | 437 (5) | 45 0'40 | 614 (6) | 45 0'80 | 649 (4) | 24 0'54 |

| Y | 14, ω_4 | | 15, δ_5 | | 17, 18, $\delta_4 + \delta_3$ | | 16, ω_3 | |
|------------------|----------------|----------|----------------|---|-------------------------------|---------|-----------------|----------|
| F | 1002 (16) | 80 0'12 | 1025 (1) | ○ | 1163 (6) + 1183 (6) | 35 0'48 | 1248 (10, dopp) | 34 0'32 |
| CH ₃ | 999 (15) | 132 0'10 | 1024 (8) | p | 1158 (3) + 1178 (2) | 25 0'52 | 1264 (7) | 56 0'28 |
| OCH ₃ | 1003 (12) | 172 0'08 | 1027 (3) | p | 1159 (3) + 1177 (1) | 32 0'74 | 1276 (6) | 82 0'31 |
| Cl | 1000 (12) | 120 0'08 | 1026 (5) | p | 1162 (5) + 1173 (6) | 90 0'24 | 1203 (6) | 79 0'27 |
| Br | 1000 (13) | 96 0'13 | 1025 (4) | p | 1162 (2) + 1194 (8) | 38 0'25 | 1170 (10) | 65 0'25 |
| H | 1000 (14) | 193 0'08 | 1022 (3) | p | 1160 (3) + 1166 (4) | 73 0'36 | 1204 (8) | 103 0'25 |

| Y | 22, ω_5 | | 23, ω_6 | | 24, 25, $\omega_{7,8}$ | | 26, ω'' (C:O) | | 28, ν (CH) | |
|------------------|------------------------|---------|------------------------|---------|------------------------|----------|----------------------|----------|----------------|---------|
| F | 1452 ($\frac{1}{2}$) | ○ | 1496 (1) | ○ | 1602 (16) | 78 0'59 | 1812 (15) | 99 0'34 | 3071 (10) | 30 0'68 |
| CH ₃ | 1450 (2) | 11 0'85 | 1490 (2) | 13 0'69 | 1597 (14) | 150 0'56 | 1682 (9) | 112 0'38 | 3066 (7) | 82 0'80 |
| OCH ₃ | 1449 (2) | ○ | 1493 ($\frac{1}{2}$) | 15 0'86 | 1600 (14) | 162 0'64 | 1722 (7) | 119 0'28 | 3074 (8) | ○ |
| Cl | 1448 (2) | 12 0'93 | 1484 (2) | 11 0'81 | 1594 (15) | 204 0'52 | 1774 (6) | 100 0'33 | 3073 (6) | p |
| Br | 1446 (3) | 9 0'82 | 1486 (2) | 11 0'69 | 1592 (18) | 147 0'56 | 1772 (8) | 86 0'43 | 3070 (7) | 52 0'63 |
| H | 1453 (2) | 8 0'33? | 1489 (1) | 11 0'49 | 1595 (12) | 271 0'44 | 1698 (10) | 289 0'26 | 3065 (4) | 75 0'57 |

4) Das Verhalten der Doppelbindungslinien

 $\omega_{7,8}$ und ω'' (C:O).

a) Die *Intensitätssteigerung der „C:C-Linie“* $\omega_{7,8}$ bei Konjugation des Phenyls mit einer C:O-Bindung ist eine altbekannte und häufig hervorgehobene Erscheinung. Die nun vorliegenden photometrischen Intensitätsmessungen gestatten eine diesbezügliche ungefähre quantitative Aussage. Und zwar durch Vergleich des Intensitätsverhältnisses $r_1 \equiv J(\omega_{7,8})/J(\omega_2)$ in Stoffen $C_6H_5 \cdot Y$ (ohne Konjugation) mit dem Verhältnis $r'_1 \equiv J'(\omega_{7,8})/J'(\omega_2)$ in Stoffen $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ (mit Konjugation); dabei wird vorausgesetzt, daß $J(\omega_2)[\omega_2 \sim 615 \text{ cm}^{-1}]$ durch die Konjugation nicht verändert wird und als Bezugslinie verwendet werden darf. Es ergibt sich:

für Y = F; Y = CH₃; Y = OCH₃; Y = Cl; Y = BrIn $C_6H_5 \cdot Y$, $r_1 =$ 1'09 1'09 2'38 1'61 1'66In $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$, $r'_1 =$ 3'22 4'75 3'12 5'00 3'56Somit $r'_1/r_1 = J'(\omega_{7,8})/J(\omega_{7,8}) =$ 2'95 4'35 1'31 3'10 2'14

Die stark streuenden Einzelwerte ergeben eine auf Konjugation zurückzuführende mittlere Intensitätszunahme der

Linie $\omega_{7,8} \sim 1600$ auf das 2·8-fache. Ob aber die Voraussetzung betreffend die Nichtbeeinflussung von ω_2 durch die Konjugation zutrifft ist deshalb etwas zweifelhaft, weil man, wenn man statt $\omega_2 \sim 615$ die Frequenz $\omega_4 \sim 1000$ als Bezugslinie verwendet, in der gleichen Art wie oben eine mittlere Intensitätssteigerung von $\omega_{7,8}$ um das 5·3-fache errechnet.

b) Der Konjugationseinfluß auf den ρ -Wert von $\omega_{7,8}$ ist beim Vergleich von $C_6H_5 \cdot Y$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ deutlich zu erkennen; es gilt die folgende Zahlen-Gegenüberstellung:

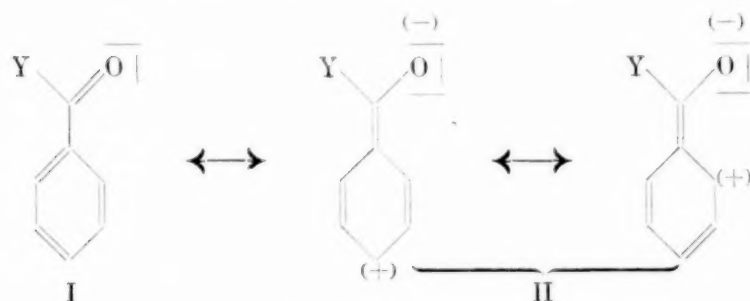
| | | für Y = F | Y = CH ₃ | Y = OCH ₃ | Y = Cl | Y = Br | Mittel |
|------------------------------|-----------|-----------|---------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| In $C_6H_5 \cdot Y$ | $\rho =$ | 0·77 | 0·81 | 0·72 | 0·68 | 0·82 | 0·76 |
| In $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ | $\rho' =$ | 0·59 | 0·56 | 0·64 | 0·52 | 0·56 | 0·57 |

Man könnte geneigt sein, diese ρ -Erniedrigung auf die Symmetrierniedrigung infolge Ansetzens des in sich unsymmetrischen Substituenten $C \begin{smallmatrix} \diagup Y \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ zurückzuführen. Dies dürfte aus ver-

schiedenen Gründen nicht das Richtige treffen. *Erstens* erniedrigt sich schon beim Übergang $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot Y$ die Symmetrie von D_{6h} auf C_{2v} , wobei die entartete Schwingung $\omega_{7,8}$ aufspalten und ein aus polarisierter und depolarisierter Linie bestehendes Doublett liefern sollte; der ρ -Wert beider Linien zusammen sollte somit schon hier merklich kleiner als 0·86 sein. Als Mittelwert findet man für 9 Monoderivate¹ mit gesättigtem Y den Wert $\rho = 0·74$, von dem sich jedoch der für Anisol mit dem gleichfalls in sich unsymmetrischen Substituenten $Y = O \cdot CH_3$ gefundene Wert 0·72 nicht merklich unterscheidet. *Zweitens* ergibt sich für die Monoderivate mit den ungesättigten und unsymmetrischen Substituenten $CO \cdot Y$ nach obigem der tiefere Mittelwert $\rho = 0·57$, der sich aber nun seinerseits nicht merklich unterscheidet von dem für Nitrobenzol² gefundenen Wert $\rho = 0·53$, obwohl es sich

jetzt um einen symmetrischen Substituenten $N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ handelt. —

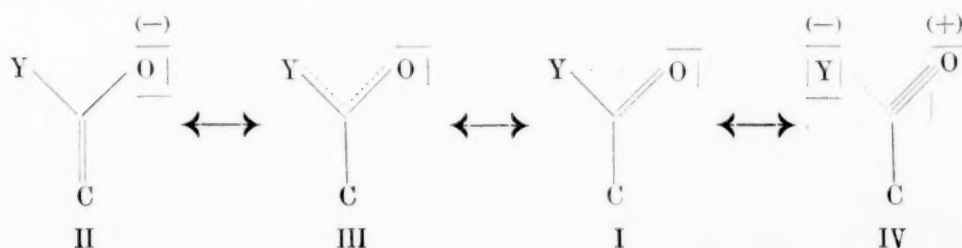
Daraus muß man schließen, daß nicht Symmetrie und Unsymmetrie, sondern vielmehr Gesättigtheit und Ungesättigtheit der Substituenten für den ρ -Wert der C:C-Schwingung maßgeblich sind. Somit wird man die Erniedrigung von ρ wohl in Zusammenhang zu bringen haben mit jenen Veränderungen im Doppelbindungssystem des aromatischen Ringes, die sich bei der üblicherweise angenommenen Mesomerie einstellen:



e) Der Konjugations-Einfluß auf die C:O-Frequenz ω'' wirkt sich bekanntlich durch eine Frequenzerniedrigung $-\Delta\omega''$ aus; für den speziellen Fall der Konjugation von $\text{CO}\cdot\text{Y}$ mit C_6H_5 liegt nun folgendes Zahlenmaterial vor, bei dem A zu $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Y}$, B zu $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{Y}$ gehört:

| Y = | OH | SH | CH ₃ | H | OCH ₃ | J | Br | Cl | F |
|----------------------------|------|------|-----------------|------|------------------|------|------|------|------|
| A: ω''_{A} = | 1666 | 1694 | 1707 | 1715 | 1738 | 1793 | 1812 | 1810 | 1842 |
| B: ω''_{B} = | 1647 | 1676 | 1682 | 1698 | 1712 | 1752 | 1772 | 1774 | 1812 |
| $\Delta\omega$ = | -19 | -18 | -25 | -17 | -16 | -41 | -40 | -36 | -30 |

Die Säureamide mit $\text{Y}=\text{NH}_2$ wurden wegen der weniger gesicherten Verhältnisse nicht zum Vergleich herangezogen*. In beiden Reihen lassen sich die Substituenten Y im wesentlichen gleichartig so anordnen, daß sowohl ω''_{A} als ω''_{B} von links nach rechts zunimmt. Was diese Zunahme in der Reihe A anbelangt, so kann man sie dadurch entstanden denken, daß in der Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen $\text{III} \leftrightarrow \text{I} \leftrightarrow \text{IV}$ anfänglich der Einfluß der Struktur III, später der von



Struktur IV überwiegt und sich dem Einfluß der Gewichtsveränderung von Y überlagert. Insbesondere geht in den Säurehalogeniden die Stärke des Einflusses von IV mit der Zunahme der Elektronenaffinität (Zunahme der Tendenz zur Ionenbildung Y^-) parallel. In der Reihe B tritt überdies die Möglichkeit, die Doppelbindung durch Entleihung von π -Elektronen des aromatischen Ringes aufzurichten, hinzu; das heißt, es macht

* Anmerkung bei der Korrektur: Für $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit $\omega''_{\text{A}}=1640$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit $\omega''_{\text{B}}=1628$ beträgt die Erniedrigung $\Delta\omega=-12$.

sich die Beteiligung der Grenzstrukturen II bemerkbar und bewirkt die Frequenzerniedrigung $-\Delta\omega$. Ist diese Beschreibung der maßgeblichen Faktoren richtig und zureichend, dann müßte man aus den Zahlenangaben für $\Delta\omega$ schließen: Bei Stoffen, bei denen hinsichtlich der „inneren“ Mesomerie in der Gruppe CO·Y die Grenzstruktur III überwiegt, wirkt sich die Beteiligung von II weniger aus, als bei Stoffen, bei denen hinsichtlich der inneren Mesomerie Struktur IV den stärkeren Einfluß hat; in letzterem Fall nimmt dabei offenbar die Tendenz zur Aufrichtung der Doppelbindung in der Richtung $J \rightarrow F$ ab.

d) *Die Assoziation der Benzoessäurehalogenide.* In Benzoylchlorid selbst, ferner in p-substituiertem Benzoylchlorid mit negativem Substituenten (z. B. Z = Halogen) sowie in o-substituiertem Benzoylchlorid mit positivem Substituenten (z. B. Z = NO₂) tritt Verdopplung der CO-Frequenz ω'' ein; KAHOVEC-KOHLRAUSCH⁸ haben dieses Verhalten auf die Assoziation durch zwischenmolekulare H-Brücken zurückgeführt und den Großteil der beobachteten Anomalien unter der Annahme erklären können, daß bei positiven Substituenten (z. B. CO·Cl) das meta-ständige H-Atom durch induktive Wirkung hinlänglich „sauer“ wird, um mit dem O-Atom der Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküles eine H-Brücke zu bilden.

Die Erweiterung der Beobachtungsgrundlagen hat nun gezeigt, daß von den Benzoessäurehalogeniden C₆·H₅·CO·Y *nur* die Säurechloride die anormale C:O-Frequenz-Verdopplung aufweisen, daß diese Anomalie aber fehlt für Y = F, Br, J. Die Ursache hiefür könnte in folgendem gesucht werden: Zur Ausbildung der zwischenmolekularen H-Brücke sind *zwei* Bedingungen zu erfüllen. Erstens muß das meta-H-Atom hinreichend „sauer“, der Substituent CO·Y also hinreichend positiv sein; diese Positivität nimmt *zu* mit zunehmender Elektronenaffinität von Y, also in der Richtung $J \rightarrow F$. Zweitens muß der Carbonylsauerstoff hinreichend bereit sein, ein nicht-anteiliges Elektronenpaar für eine koordinative Bindung mit H zur Verfügung zu stellen; die Bereitschaft hiezu nimmt aber *ab* in der Richtung $J \rightarrow F$, gleichfalls wegen der zunehmenden Elektronenaffinität. Anscheinend liegen nur beim Chlorid die Verhältnisse so, daß beide für die H-Brückenbildung notwendigen Bedingungen *gleichzeitig* erfüllt sind.

⁸ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

Anhang.

1) *Benzaldehyd* $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$. Käuflisches Präparat; dreimal im Vakuum destilliert. Sdp_{12} $64^{\circ}0-64^{\circ}5$ [Lit. Sdp_{12} $64^{\circ}2-65^{\circ}$]. Zuletzt in das Ramanrohr destilliert und dieses evakuiert abgeschmolzen. Aufnahmen mit großer Dispersion A 158, m. F., $t=59$; A 160, m. F. C., $t=34$; im letzteren Fall trat schwache Verfärbung und Ugd. im blauen Spektralteil auf. $n=53$.

$\Delta\nu=126(3sb)(e)$; $140(3sb)(\pm e)$; $225(2b)(e)$; $237(2b)(e)$; $400(0)(e)$; $437(5)(k, f, \pm e)$; $614(6s)(k, g, f, e)$; $649(4)(k, e)$; $744(1/2)(e)$; $828(5)(k, f, e)$; $852(00?)(e)$; $989(1/2)(e)$; $1000(14s)(k, i, g, f, e)$; $1022(3)(k, e)$; $1160(3b)(k, i, e)$; $1166(4b)(k, f, e)$; $1204(8)(k, e)$; $1311(00)(k, e)$; $1389(1b)(k, e)$; $1453(2)(k, e)$; $1489(1)(k, e)$; $1583(1)(k, e)$; $1595(12)(k, f, e)$; $1698 \pm 8(10b)(f, e)$; $2735(1d?)(k)$; $3065(4b)(k, e)$.

Tabelle 3. *Benzaldehyd, Polarisation.*

| Nr. | $\Delta\nu$ | i_{π} | i_{σ} | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|-----------------------|----------------|----------------|-------------|------|-----------------|------|---------------|------|
| | | | | q | J | P 644, $t=60$ | | P 645, $t=60$ | |
| | | | | q | J | q | J | q | J |
| 1 | 126 (3 sb) | 7 | $6\frac{1}{2}$ | [0'71] | [38] | [0'75] | 41 | [0'66] | 36 |
| 2 | 140 (3 sb) | | | | | | | | |
| 3 | 225 (2 b) | $2\frac{1}{2}$ | 2 | dp? | — | — | — | — | — |
| 4 | 237 (2 b) | | | | | | | | |
| 5 | 400 (0) | 1 | $\frac{3}{4}$ | dp? | — | — | — | — | — |
| 6 | 437 (5) | $4\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | 0'40 | 45 | 0'28 | 37 | 0'52 | 53 |
| 7 | 614 (6 s) | 4 | 4 | 0'80 | 45 | 0'86 | 41 | 0'75 | 48 |
| 8 | 649 (4) | 3 | 1 | 0'54 | 24 | 0'51 | 22 | 0'56 | 26 |
| 9 | 744 ($\frac{1}{2}$) | 0 | 0 | dp? | — | — | — | — | — |
| 10 | 828 (5) | 7 | 2 | 0'14 | 36 | 0'14 | 36 | p | — |
| 13 | 1000 (14 s) | 14 | 4 | 0'08 | 193 | 0'07 | 188 | 0'09 | 198 |
| 14 | 1022 (3) | $3\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | p | — | — | — | — | — |
| 15 | 1160 (3 b) | 8 | 5 | 0'36 | 73 | 0'33 | 72 | 0'38 | 74 |
| 16 | 1166 (4 b) | | | | | | | | |
| 17 | 1204 (8) | 11 | 5 | 0'25 | 103 | 0'23 | 103* | 0'27 | 103* |
| 18 | 1311 (00) | 0 | 0 | dp? | — | — | — | — | — |
| 19 | 1389 (1 b) | 2 | $\frac{1}{2}$ | 0'32 | 10 | 0'32 | 10 | p | — |
| 20 | 1453 (2) | $2\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{3}$ | 0'33? | 8 | 0'33 | 8 | p | — |
| 21 | 1489 (1) | $2\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | 0'49 | 11 | 0'49 | 11 | p | — |
| 23 | 1595 (12) | 13 | 11 | 0'44 | 271 | 0'42 | 315 | 0'47 | 227 |
| 24 | 1698 (10 b) | 13 | 10 | 0'26 | 289 | 0'24 | 308 | 0'28 | 270 |
| 26 | 3065 (4 b) | 3 | 0 | 0'57 | 75 | 0'65 | 78 | 0'49 | 70 |

Die Aufspaltung der Linien Nr. 1, 2 und 3, 4 muß als unsicher bezeichnet werden; im ersten Fall, weil sie zwar deutlich zu erkennen ist, aber durch Überlagerung des bekannten Hg-Trabanten $\Delta\nu \sim 140$ vorgetäuscht sein könnte; im zweiten Fall, weil wegen des diffusen Charakters beider Linien die Erkennung der Verdoppelung nicht einwandfrei ist. Dagegen ist die neu gefundene Aufspaltung der Linie ~ 1160 (Nr. 15 und 16) sowie das Auftreten der Trabanten 989 (Nr. 12) und 1583 (Nr. 22) gesichert. Die sonstige Übereinstimmung mit den zahlreichen Angaben anderer Beobachter bezgl. der Frequenzen ist gut; vgl. zuletzt

KOHLRAUSCH-PÖNGRATZ⁹ und die dort angegebene Literatur. Polarisationsmessungen wurden von SIMONS¹⁰ durchgeführt, hier ist die Übereinstimmung weniger gut:

| SIMONS Tab. 3 | | | SIMONS Tab. 3 | | |
|-------------------|---------------|------|--------------------|---------------|------|
| $\Delta\nu = 320$ | $\rho = 0.87$ | dp? | $\Delta\nu = 1204$ | $\rho = 0.35$ | 0.25 |
| 437 | 0.33 | 0.40 | 1389 | 0.36 | 0.32 |
| 614 | 0.89 | 0.80 | 1453 | 0.91! | 0.33 |
| 828 | 0.07 | 0.14 | 1595 | 0.88! | 0.44 |
| 1000 | 0.07 | 0.08 | 1698 | 0.42 | 0.26 |
| 1162 | 0.63! | 0.36 | 3065 | 0.35 | 0.57 |

2. *Acetophenon* $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (KAHLBAUM). Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₂ 83.6° [Lit. Sdp.₂₀ 94.5°]. Große Dispersion: A 156, m. F., t=72; A 157, m. F. C., t=65, n=80.

$\Delta\nu = 163$ (6sb) (k, $\pm f$, $\pm e$); 225 (0?) (e); 368 (3b) (e); 464 ($1/2$) (k, e); 464 ($1/2$) (k, e); 587 (3b) (k, e); 617 (6s) (k, i, g, f, e); 695 ($1/2$) (k, e); 731 (7d) (k, i, f, e); 762 (2b) (k, e); 849 (1) (k, e); 954 (2) (k, e); 990 (1) (k, e); 999 (15) (k, i, g, f, e); 1024 (8) (k, i, f, e); 1074 (6b) (k, e); 1158 (3d) (k, i, f, e); 1178 (2d)

Tabelle 4.

Acetophenon, Polarisation.

| Nr. | $\Delta\nu$ | i_π | i_σ | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|----------------|-----------------|-----------------|-------------|------|-----------------|-------|-------------|------|
| | | | | ρ | J | P 647, t=60 | | P 648, t=42 | |
| | | | | | | ρ | J | ρ | J |
| 1 | 163 (6sb) | 5d | $4\frac{1}{2}d$ | [0.56] | [89] | [0.52] | [101] | [0.61] | [78] |
| 3 | 368 (3b) | $\frac{3}{4}d$ | $\frac{1}{2}d$ | p? | 14 | (0.79) | (32) | p | 14 |
| 5 | 464 ($1/2$) | 0 | 0 | dp? | — | — | — | — | — |
| 6 | 587 (3b) | 1 | 1 | dp? | — | — | — | — | — |
| 7 | 617 (6) | $3\frac{1}{2}d$ | 1d | 0.78 | 31 | 0.80 | 31* | 0.76 | 31* |
| 8 | 695 ($1/2$) | $1/2$ | $1/2$ | — | — | — | — | — | — |
| 9 | 731 (7d) | 5 | $1/2$ | 0.21 | 39 | 0.21 | 40 | p | 38 |
| 11 | 849 (1) | $1/4$ | 0 | dp? | — | — | — | — | — |
| 12 | 954 (2) | 2 | $1/2$ | p | — | — | — | — | — |
| 14 | 999 (15) | 14 | $1/2$ | 0.10 | 132 | 0.10 | 141 | 0.11 | 123 |
| 15 | 1024 (8) | $5\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | p | — | — | — | — | — |
| 16 | 1074 (6b) | $5\frac{1}{2}$ | $1\frac{1}{2}$ | 0.26 | 42 | 0.22 | 41 | 0.31 | 44 |
| 17 | 1158 (3d) | 3 | $2\frac{1}{2}$ | 0.52 | 25 | (0.68) | (26) | 0.52 | 25 |
| 18 | 1178 (2d) | 3 | $2\frac{1}{2}$ | | | | | | |
| 19 | 1264 (7d) | $7\frac{1}{2}$ | 2 | 0.28 | 56 | 0.27 | 56 | 0.30 | 56 |
| 20 | 1304 ($1/2$) | $1/2$ | $1/2$ | dp | — | — | — | — | — |
| 24 | 1450 (2b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0.85 | 12 | 0.85 | 12 | — | — |
| 25 | 1490 (2) | 1 | $\frac{3}{4}$ | 0.69 | 13 | 0.68 | 12 | 0.70 | 15 |
| 27 | 1597 (14) | 13 | 8 | 0.56 | 150 | 0.57 | 149 | 0.55 | 150 |
| 28 | 1682 (9b) | 10 | 5 | 0.38 | 112 | 0.38 | 108 | 0.37 | 116 |
| 29 | 2923 (3b) | $1/4$ | 0 | p | — | p | — | p | — |
| 32 | 3066 (7b) | $\frac{3}{2}$ | 0 | (0.60) | 82 | (0.54) | 66 | (0.65) | 99 |

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **143** (1934) 288; Mh. Chem. **64** (1934) 374.

¹⁰ L. SIMONS, Soc. Sci. Fennica, Comm. Phys. Math. **6** (1932) Nr. 13.

(*k, i, e*); 1264 (7*d*) (*k, f, e*); 1304 ($\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1314 ($\frac{1}{2}$?) (*k*); 1361 (0) (*k, e*); 1422 (1*d*) (*k, e*); 1450 (2*b*) (*k, e*); 1490 (2) (*k, f, e*); 1586 (1) (*k, e*); 1597 (14*s*) (*k, f, e*); $1682 \pm 6\frac{1}{2}$ (9*b*) (*f, e*); 2923 (3*b*) (*k, i, e*); 2968 ($\frac{1}{2}$) (*k, i*); 3002 (1) (*k, i, e*); 3066 (7*sb*) (*k, i, e*).

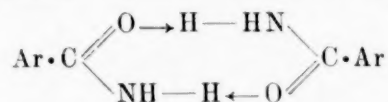
Wieder herrscht bezüglich der Frequenzwerte gute Übereinstimmung vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹), weniger gute bezüglich der ρ -Werte (SIMONS¹⁰):

| | SIMONS | Tab. 4 | | SIMONS | Tab. 4 |
|-------------------|---------------|--------|--------------------|--------|--------|
| $\Delta\nu = 163$ | $\rho = 0.87$ | [56] | $\Delta\nu = 1168$ | (0.72) | 0.52 |
| 368 | 0.36 | p? | 1264 | 0.17 | 0.28 |
| 617 | 0.82 | 0.78 | 1490 | 0.87! | 0.69 |
| 731 | 0.22 | 0.21 | 1597 | 0.86! | 0.56 |
| 999 | 0.04 | 0.10 | 1682 | 0.32 | 0.38 |
| 1024 | 0.24 | p | 2923 | 0.21 | p |
| 1074 | 0.16 | 0.26 | 3066 | 0.35 | 0.60 |

3. *Benzamid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (HEYL). Einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 127° (nach vorhergehendem Sintern). [Lit. Schmp. 128° , 130°]. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 601 (Hge-Erregung) $t=57$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 309 (Hgk-Erregung), $t=71$, Ugd. st., Sp. st., $n=29$; Hge-Kontinuum bis 525 cm^{-1} . — Das Ramanspektrum des Kristallpulvers ist im Folgenden unter I dem an der Schmelze erhaltenen (II, vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹) gegenübergestellt:

I $\Delta\nu$ verdeckt ; 478 (1) (*k?*); — ; 619 (1) (*k*); 773 (3) (*k, e*) ;
 II $\Delta\nu = 166$ (7*b*); 380 (4); — ; 548 (0); 616 (6) ; 757 (5*b*); 796 (2);
 I 1002 (8) (*k, i, e*); 1028 (2) (*k, e*); 1146 (6) (*k, e*); 1174 (0) (*e!*); — ;
 II 998 (9) ; 1025 (3) ; 1128 (3*b*) ; 1160 (1) ; 1373 (4*b*);
 I 1412 (3) (*k, e*); 1449 (1*d*) (*k, e*); 1497 (1) (*k, e*); 1567 (2) (*k, e*); 1602 (8) (*k, f, e*);
 II — ; — ; — ; — ; 1600 (9*b*) ;
 I — ; 3060 (11) (*k, i, e*); 3145 (3*b*) (*k*); 3349 (3*b*) (*k*).
 II 1652 (3*b*); — ; — ; —

Zwischen den Spektren von Kristallpulver (I) und Schmelze (II) bestehen also starke und, da das volle Verständnis dafür noch fehlt, einigermaßen beunruhigende Unterschiede. Das Fehlen der CO-Frequenz in I, bzw. ihre Verschiebung nach 1567 spricht für weitgehenden Bindungsausgleich in der $CO \cdot NH_2$ -Gruppe; aus den beiden $\nu(NH_2)$ -Frequenzen könnte man folgern, daß eine normale NH-Bindung (3349 cm^{-1}) und eine vielleicht durch Brückenbildung gestörte (3145 cm^{-1}) vorhanden ist. Etwa so, wie es bei Dimerisierung:



zu erwarten wäre.

4. *Benzoessäure* $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$. Das käufliche Präparat wurde einmal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 123° [Lit. 121.5°]. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 606, 609, 610; $t=65, 58, 48$; Ugd. mst., Sp. m. — Im Folgenden sind unter I die hier, unter II die von BAI¹¹ am festen, unter III die von KOHLRAUSCH-KÖPPL-PONGRATZ¹² am geschmolzenen Stoff ermittelten Spektren angegeben:

¹¹ K. S. BAI, Proc. Indian Acad. Sci **11** (1940) 212.

¹² K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 242.

| | | | | | | | | | |
|------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------|-----------|-------------|--------------------|-----------|------------|
| I: | verdeckt | ; | 615 (4) | ; | 797 (5) | ; | 1004 (10); | 1027 (2); | 1134 (3) ; |
| II: | 181 (4 <i>b</i>); | 422 (2 <i>b</i>); | 628 (4 <i>s</i>); | 800 (5) ; | 997 (8) ; | 1026 (6); | 1109(1) ; | | |
| III: | 179 (4 <i>b</i>); | 415 (3 <i>b</i>); | 617 (6 <i>b</i>); | 785 (5 <i>b</i>); | 997 (8) ; | 1022 (0); | 1108(0 <i>b</i>); | | |
| I: | 1181 (4) ; | 1291 (5 <i>b</i>) ; | 1319 (2); | 1383 (0); | 1441 (1); | 1504 (1?) ; | | | |
| II: | 1177 (2 <i>b</i>); | 1286 (4 <i>b</i>) ; | 1308 (1); | 1360 (0); | — ; | — ; | | | |
| III: | 1156 (2) ; | 1268 (2 <i>sb</i>); | — ; | — ; | — ; | — ; | | | |
| I: | 1603 (6) ; | 1632 (5) ; | — ; | — . | | | | | |
| II: | 1589 (8) ; | 1642 (4) ; | 1710 (0 <i>b</i>); | 3070 (2). | | | | | |
| III: | 1599 (8 <i>b</i>); | 1647 (3 <i>b</i>); | 1732 (0 <i>b</i>); | 3073 (3). | | | | | |

Zusätzlich werden von BAI noch die schwachen Linien 376 (1), 482 (0), 642 (0), 816 (1), 1010 (1) angegeben.

5. *Benzoesaures Methyl* $C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$ (KAHLBAUM). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₇₆₀ 198—199° [Lit. 198°6; 199°20]. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 211, m. F., t=87; A 212, m. F. C., t=47; Ugd. s., Sp. mst.; n=58.

$\Delta v = 170$ (0) (e); 213 (3b) ($\pm e$); 359 (3) ($\pm e$); 616 (5) (k, f, e); 676 (3) (k, e); 808 (1) (k, e); 825 (8) (k, f, $\pm e$); 853 (0) (e); 966 (1) (k, e); 994 (1) (k, e); 1003 (12s) (k, i, g, f, e); 1027 (3) (k, i, e); 1112 (3) (k, e); 1159 (3) (k, i, e); 1177 (1) (k, i, e); 1276 (6sb) (k, i, e); 1314 (2) (k, e); 1434 (1) (k, e); 1449 (2) (k, e); 1493 ($1/2$) (k, e); 1600 (14) (k, f, e); 1722 (7sb) (g, f, e); 2843 (1) (k); 2952 (4b) (k, i); 3070 (8sb) (k, i).

Tabelle 5. *Benzoesaures Methyl, Polarisation.*

| Nr. | Δv | i_π | i_σ | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|------------------------|-----------------|-----------------|-------------|-----|-----------------|-----|-------------|-----|
| | | | | e | J | P 699, t=77 | | P 700, t=96 | |
| | | | | e | J | e | J | e | J |
| 2 | 213 (3b) | 4 $\frac{1}{2}$ | 4 $\frac{1}{2}$ | 0'86 | 51 | 0'99 | 50 | 0'74 | 52 |
| 3 | 359 (3) | 6 $\frac{1}{2}$ | 0 | 0'21 | 50 | 0'20 | 53 | 0'24 | 47 |
| 4 | 616 (5) | 6 | 5 $\frac{1}{2}$ | 0'83 | 52 | 0'80 | 55 | 0'86 | 50 |
| 5 | 676 (3) | 3 | $\frac{1}{2}$ | 0'43 | 19 | 0'44 | 19 | 0'42 | 19 |
| 7 | 825 (8) | 8 | $\frac{1}{2}$ | 0'13 | 75 | 0'12 | 74 | 0'14 | 76 |
| 8 | 853 (0) | 1 | 1 | dp? | — | — | — | — | — |
| 11 | 1003 (12) | 14 | 3 | 0'08 | 172 | 0'09 | 173 | 0'08 | 170 |
| 12 | 1027 (3) | 6 $\frac{1}{2}$ | 1 | p | — | p | — | p | — |
| 13 | 1112 (3) | 6 | 2 | 0'25 | 28 | 0'25 | 29 | 0'25 | 28 |
| 14 | 1159 (3) | 5 | 5 | 0'74 | 32 | 0'66 | 34 | 0'81 | 31 |
| 15 | 1177 (1) | 5 | 0 | | | | | | |
| 16 | 1276 (6b) | 9b | 6b | 0'31 | 82 | 0'30 | 81 | 0'33 | 83 |
| 17 | 1314 (2) | 5 | 2 | 0'49 | 23 | 0'47 | 24 | 0'51 | 22 |
| 18 | 1434 (1) | 4d | 3d | 0'64 | 23 | 0'60 | 22 | 0'69 | 24 |
| 19 | 1449 (2) | | | | | | | | |
| 20 | 1493 ($\frac{1}{2}$) | 3 | 2 $\frac{1}{2}$ | 0'86 | 15 | (0'55) | 14 | 0'86 | 16 |
| 21 | 1600 (14) | 12 | 10 | 0'64 | 162 | 0'64 | 160 | 0'65 | 165 |
| 22 | 1722 (7b) | 10 | 6 | 0'28 | 119 | 0'29 | 116 | 0'28 | 122 |

Gute Übereinstimmung mit den Messungen von KOHLRAUSCH-PONGRATZ¹³ und MATSUNO-HAN¹⁴; dagegen zahlreiche Unstimmigkeiten gegenüber den neuesten Angaben von MURTY-SESHADRI¹⁵.

6. *Benzoylfluorid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot F$. Herstellung aus Benzoylchlorid und Ätherflußsäure; vgl. dazu ALBERT-KAHOVEC¹⁶. Aufnahmen mit normaler Dispersion: N 3340 m. F., $t=14$; N 3348 m. F. C., $t=9$; Ugd. mst., Sp. st., $n=42$; Aufnahmen mit großer Dispersion: A 199, m. F., $t=50$; A 200, m. F. C., $t=19$; Ugd. m., Sp. st.; $n=76$.

$\Delta\nu=168$ (7 *ssb*) ($k, \pm e$); 214 ($\frac{3}{2}b$) ($\pm e$); 335 (0) (e); 378 (7) ($g, f, \pm e$); 405 (00) (e); 430 (00) (e); 487 (0*b*) (k, e); 587 ($\frac{1}{2}$) (e); 616 (7) ($k, i, g, f, \pm e$); 644 (0) (k, e); 769 (10) (k, i, g, f, e); 798 (2) (k, e); 848 (1) (k, e); 989 (1) (k, e); 1002 (16 *s*) (k, i, g, f, e); 1016 (1*b*) (k, e); 1035 (1) (k, e); 1163 (6) (k, i, f, e); 1181 (6) (k, i, f, e); 1239 (6*d*, \downarrow) (k, i, e); 1257 (5) (k, e); 1320 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1358 (0) (k, e); 1385 (0) (k, e); 1451 ($\frac{1}{2}b$) (k, e); 1494 (1*b*) (k, e); 1600 (16*s*) (k, f, e); 1647 (1) (e); 1812 ± 10 (15*sb*) (g, f, e); 3066 (4*b*) (k); 3076 (8*d*) (k).

Tabelle 6. *Benzoylfluorid* (Polarisation).

| Nr. | $\Delta\nu$ | i_π | i_σ | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|------------------------|----------------|-----------------|-------------|-----|--------------------------|-----|---------------|-----|
| | | | | e | J | P 681, $t=57\frac{1}{2}$ | | P 682, $t=80$ | |
| | | | | | | e | J | e | J |
| 1 | 168 (7 <i>sb</i>) | 7 <i>d</i> | $6\frac{1}{2}d$ | 0.72 | 67 | 0.81 | 66 | 0.63 | 68 |
| 4 | 378 (7) | $4\frac{1}{2}$ | 0 | 0.40 | 22 | gestört | | 0.40 | 22 |
| 9 | 616 (7) | 5 | 5 | 1.03 | 24 | 0.99 | 25 | 1.08 | 22 |
| 11 | 769 (10) | 11 | $\frac{1}{4}$ | 0.21 | 36 | 0.22 | 39 | 0.20 | 33 |
| 15 | 1002 (16 <i>s</i>) | 14 | 2 <i>d</i> | 0.12 | 80 | 0.15 | 78 | 0.09 | 82 |
| 18 | 1163 (6) | 5 <i>d</i> | 3 <i>d</i> | 0.56 | 19 | 0.63 | 20 | 0.50 | 19 |
| 19 | 1181 (6) | 5 <i>d</i> | 3 <i>d</i> | 0.40 | 16 | 0.48 | 16 | 0.32 | 15 |
| 20 | 1239 (6 <i>d</i>) | 9 <i>sb</i> | 4 <i>d</i> | 0.32 | 34 | 0.31 | 34 | 0.32 | 34 |
| 21 | 1257 (5) | | | | | | | | |
| 22 | 1320 ($\frac{1}{2}$) | $\frac{1}{2}$ | 0 | | | | | | |
| 27 | 1600 (16 <i>s</i>) | 13 | 8 | 0.59 | 78 | 0.65 | 74 | 0.54 | 82 |
| 29 | 1812 (15 <i>sb</i>) | 14 <i>b</i> | 7 <i>b</i> | 0.34 | 99 | 0.38 | 89 | 0.30 | 108 |
| 30 | 3066 (4 <i>b</i>) | 2 <i>d</i> | 0 | 0.68 | 30 | p | — | 0.76 | 30 |
| 31 | 3076 (8 <i>d</i>) | | | | | | | | |

7. *Benzoylchlorid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$. Das käufliche Präparat wurde 3-mal im Vakuum destilliert, zuletzt direkt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp.₁₂ 82°. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 153, m. F., $t=65$; A 164, m. F. C., $t=38$; A 153 *a*, o. F., $t=16$. Die letzte Aufnahme war wegen überstarken Ugd.'s nur im Violett verwendbar, bei den anderen Aufnahmen: Ugd. s. Sp. st.; $n=81$.

$\Delta\nu=161$ (5 *sb*) ($\pm e$); 192 (4 *b*) ($\pm e$); 313 ($k, f, \pm e$); 415 (2 *sb*) ($k, \pm e$);

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 637; Mh. Chem. **63** (1933) 427.

¹⁴ K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. Chem. Soc. Japan **8** (1933) 333.

¹⁵ G. V. L. N. MURTY u. T. R. SESHADRI, Proc. Indian Acad. Sci. **10** (1939) 307.

¹⁶ H. ALBERT u. L. KAHOVEC, Anzeiger Akad. Wiss. Wien 1943.

507 (6) ($k, i, f, \pm e$); 616 (7s) ($k, i, f, \pm e$); 671 (6b) ($k, i, \pm e$); 775 (2) (k, e); 845 ($1/2$) (k, e); 874 ($1/2$) (e); 988 (1s) (k, e); 1000 (12s) ($k, i, g, f, \pm e$); 1026 (5) (k, i, f, e); 1162 (5) (k, i, g, f, e); 1173 (6b) (k, i, g, f, e); 1203 (6b) (k, i, e); 1240 ($1/2$) (k, e); 1315 ($1/2$) (k, e); 1423 ($1/2$) (k, e); 1448 (2s) (k, e); 1482 (2) (k, e); 1581 (3s) (k, e); 1594 (15) (k, g, f, e); 1731 (3b) (f, e); 1774 (6b) (e); 3027 ($1/2$) (k); 3073 (6b) (q, o, k, e); 3162 ($1/2$) (q, k).

Die Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben (vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ und später THOMPSON-NORRIS¹⁷) hinsichtlich der Frequenzen ist im allgemeinen gut. Die Realität der dank der großen Dispersion beobachtbaren Aufspaltung von 1162/1173 sowie die der Trabanten 988 und 1581 ist gesichert; ebenso jene der neuen Linien 1240 ($1/2$), 1315 ($1/2$), 1423 ($1/2$). Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Polarisationsmessungen von SIMONS¹⁰:

| SIMONS Tab. 7 | | | | SIMONS Tab. 7 | | | |
|-------------------|---------------|--------|--|------------------------|---------------|---|------|
| $\Delta\nu = 161$ | $\rho = 0.84$ | [0.45] | | $\Delta\nu = 1026 (5)$ | $\rho = 0.13$ | | p |
| 313 | 0.24 | 0.28 | | 1167 | 0.65 | ! | 0.24 |
| 415 | 0.39 | dp? | | 1203 | 0.30 | | 0.27 |
| 507 | 0.19 | 0.24 | | 1594 | 0.84 | ! | 0.52 |
| 616 | 0.92 | 0.78 | | 1731 | 0.34 | | 0.36 |
| 671 | 0.15 | 0.17 | | 1777 | | | |
| 1000 | 0.07 | 0.08 | | 3073 | 0.33 | | p |

Tabella 7. Benzoylchlorid, Polarisation.

| Nr. | $\Delta\nu$ | i_π | i_σ | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-------------|-------|-----------------|------|---------------|-----|
| | | | | e | J | P 649, t = 42 | | P 650, t = 50 | |
| | | | | | | e | J | e | J |
| 1 | 161 (5sb) | 5b | $3\frac{1}{2}b$ | [0.45] | [100] | [0.43] | 91 | [0.46] | 110 |
| 2 | 192 (4b) | | | | | | | | |
| 3 | 313 (6) | 5 | 1 | 0.28 | 48 | 0.25 | 48 | 0.30 | 47 |
| 4 | 415 (2sb) | 1b | 1b | dp? | — | — | — | — | — |
| 5 | 507 (6) | 6 | $1/2$ | 0.24 | 61 | (0.32) | (70) | 0.15 | 52 |
| 6 | 616 (7s) | 4 | 4 | 0.78 | 40 | 0.69 | 40 | 0.86 | 39 |
| 7 | 671 (6b) | 7 | 1 | 0.17 | 59 | 0.18 | 59 | 0.16 | 59 |
| 8 | 775 (2) | $1/4$ | $1/4$ | dp? | — | — | — | — | — |
| 12 | 1000 (12s) | 12 | 2 | 0.08 | 120 | 0.08 | 121 | 0.08 | 120 |
| 13 | 1026 (5) | 2 | 1 | p | — | — | — | — | — |
| 14 | 1162 (5) | $8\frac{1}{2}$ | $2\frac{1}{2}$ | 0.24 | 90 | 0.25 | 90* | 0.24 | 90* |
| 15 | 1173 (6b) | | | | | | | | |
| 16 | 1203 (6b) | $8\frac{1}{2}$ | $2\frac{1}{2}$ | 0.27 | 79 | 0.30 | 81 | 0.24 | 78 |
| 17 | 1240 ($1/2$) | $1/2$ | $1/2$ | dp? | — | — | — | — | — |
| 20 | 1448 (2s) | $1/2$ | $1/2$ | 0.93 | 12 | 0.95 | 14 | 0.91 | 11 |
| 21 | 1484 (2) | $3/4$ | $1/2$ | 0.81 | 11 | 0.76 | 12 | 0.87 | 11 |
| 23 | 1594 (15) | 14 | 10 | 0.52 | 204 | 0.57 | 197 | 0.46 | 212 |
| 24 | 1731 (3b) | 6b | 3b | 0.39 | 51 | 0.39 | 53 | 0.41 | 48 |
| 25 | 1774 (6b) | 9b | $5\frac{1}{2}b$ | 0.33 | 100 | 0.34 | 100 | 0.32 | 101 |
| 27 | 3073 (6b) | $1/2$ | 0 | p | — | p | — | p | — |
| 28 | 3162 ($1/2$) | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — |

¹⁷ D. D. THOMPSON u. J. F. NORRIS, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1953.

In der vorstehenden Tabelle 7 ist zu beachten, daß Linie Nr. 6 überdeckt ist von der polarisierten Linie f—671; ihr ρ - und J-Wert wurden dementsprechend korrigiert.

8. *Benzoylbromid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot Br$. Herstellung aus Benzoesäure, rotem Phosphor und Brom. Mehrmalige Vakuumdestillation, zuletzt in das Ramanrohr, das evakuiert abgeschmolzen wurde. Sdp.₁₂ 90—91°. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 169, m. F., $t=50$; A 170, m. F. C., $t=39$. Ugd. s., Sp. st.; $n=88$.

$\Delta\nu=119$ (5s) ($k, i, \pm e$); 151 (3) ($k, f, \pm e$); 173 (6s) ($k, \pm e$); 260 (12b) ($k, i, \pm f, \pm e$); 340 (6s) ($k, i, f, \pm e$); 355 (5d) ($k, i, f, \pm e$); 410 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 481 (3d) ($k, \pm e$); 615 (6s) ($k, i, f, \pm e$); 658 (6b) ($k, \pm e$); 771 (2) (k, e); 845 (1b) (k, e); 988 ($\frac{1}{2}$ s) (k, e); 1000 (13s) (k, i, g, f, e); 1025 (4) (k, i, f, e); 1162 (2) (k, e); 1170 (10s) (k, g, f, e); 1194 (8) (k, g, f, e); 1235 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1267 (0) (k, e); 1314 (0) (k, e); 1384 (0) (k, e); 1411 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1446 (3s) (k, e); 1486 (2b) (k, e); 1580 (3s) (k, e); 1592 (18s) (k, f, e); 1772 ± 11 (18sb) (f, e); 3023 ($\frac{1}{2}$) (k); 3070 (7b) (k, e); 3159 ($\frac{1}{2}$) (k^2).

Tabelle 8.

Benzoylbromid, Polarisation.

| Nr. | $\Delta\nu$ | i_π | i_σ | Mittelwerte | | Einzelmessungen | | | |
|-----|------------------------|----------------|-------------------|-------------|-------|-----------------|-------|---------------|-----|
| | | | | ρ | J | P 660, $t=71$ | | P 661, $t=55$ | |
| | | | | ρ | J | ρ | J | ρ | J |
| 2 | 151 (3) | 8sb | 5sb | p? | [104] | [0'43] | [104] | [p] | — |
| 3 | 173 (6s) | | | | | | | | |
| 4 | 260 (12b) | 11 | 5 | 0'26 | 157 | 0'25 | 152 | 0'26 | 162 |
| 5 | 340 (6) | 7sb | $3\frac{1}{2}$ sb | 0'35 | 68 | 0'37 | 67 | 0'32 | 68 |
| 6 | 355 (5) | | | | | | | | |
| 7 | 410 ($\frac{1}{2}$) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | dp | | dp | — | dp | |
| 8 | 481 (3d) | 5 | $\frac{1}{2}$ | 0'32 | 29 | 0'34 | 29 | 0'31 | 28 |
| 9 | 615 (6s) | $4\frac{1}{2}$ | $4\frac{1}{2}$ | 0'78 | 41 | 0'84 | 40 | 0'73 | 42 |
| 10 | 658 (6b) | 9 | 1 | 0'21 | 64 | 0'20 | 63 | 0'22 | 64 |
| 11 | 771 (2) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | — | — |
| 12 | 845 (1b) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | — | — |
| 14 | 1000 (13s) | 12 | 1 | 0'13 | 96 | 0'12 | 99 | 0'14 | 94 |
| 15 | 1025 (4) | 4 | 0 | p | — | — | — | — | — |
| 16 | 1162 (2) | 11 | 5 | 0'25 | 103 | 0'23 | 103 | 0'26 | 102 |
| 17 | 1170 (10s) | | | | | | | | |
| 18 | 1194 (8) | 6 | $3\frac{1}{2}$ | | | | | | |
| 20 | 1267 (0) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | — | — |
| 21 | 1314 (0) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | — | — |
| 23 | 1411 ($\frac{1}{2}$) | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | — | — | — | — | — | — |
| 24 | 1446 (3s) | 1 | 1 | 0'82 | 9 | 0'68 | 8 | 0'94 | 10 |
| 25 | 1486 (2b) | 1 | 1 | 0'69 | 11 | 0'83 | 10 | 0'54 | 13 |
| 26 | 1580 (3s) | 14 | 12 | 0'56 | 147 | 0'55 | 149 | 0'58 | 145 |
| 27 | 1592 (18s) | | | | | | | | |
| 29 | 1772 (8sb) | 10 | $5\frac{1}{2}$ | 0'43 | 86 | 0'40 | 87 | 0'47 | 85 |
| 31 | 3070 (7b) | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0'63 | 52 | 0'61 | 51 | 0'66 | 52 |

Die Frequenzübereinstimmung mit den Angaben von KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁹ ist gut. Die Linienaufspaltung 340/355, 1162/1170 sowie die Realität

des Trabanten 988 und 1580 ist gesichert. Für eine Aufspaltung der allerdings breiten CO-Frequenz 1772 (etwa ähnlich wie im Chlorid) liegt nicht das geringste Anzeichen vor.

9. *Benzoyljodid* $C_6H_5 \cdot CO \cdot J$. Darstellung nach STAUDINGER-ANTHES¹⁸ aus Benzoylchlorid und gasförmigem HJ im Überschuß. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert, die Fraktion zwischen 110 und 115° mit Hg geschüttelt und nochmals destilliert, worauf eine Destillation bei 0,02 mm und $\sim 90^\circ$ Luftbadtemperatur erfolgte. Wegen der großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und der raschen Verfärbung bei Belichtung wurde die Substanz in folgender Weise (Figur 2) zur Aufnahme gebracht: Der Stoff wurde in die mit Cu-Spiralen beschickte Kugel I eingefüllt und hierauf bei *a* abgeschmolzen; durch Schütteln mit den Cu-Spiralen wird entstandener Jodwasserstoff und Jod gebunden, während das Benzoyljodid selbst nicht angegriffen wird; auch nicht beim nachfolgenden Erhitzen. Hierauf wird bei *b* evakuiert (0,02 mm) und abgeschmolzen. Erwärmen von I und Kühlen von II schafft die Substanz nach II, Neigen der Apparatur bringt sie in das Ramanrohr. — Zur Regenerierung nach Belichtung läßt man das Benzoyljodid nach I zurückfließen und behandelt es neuerlich, wie oben angegeben. Das Ramanrohr wird mit dem Destillat ausgespült und erst nach nochmaliger Destillation für die Aufnahme gefüllt.

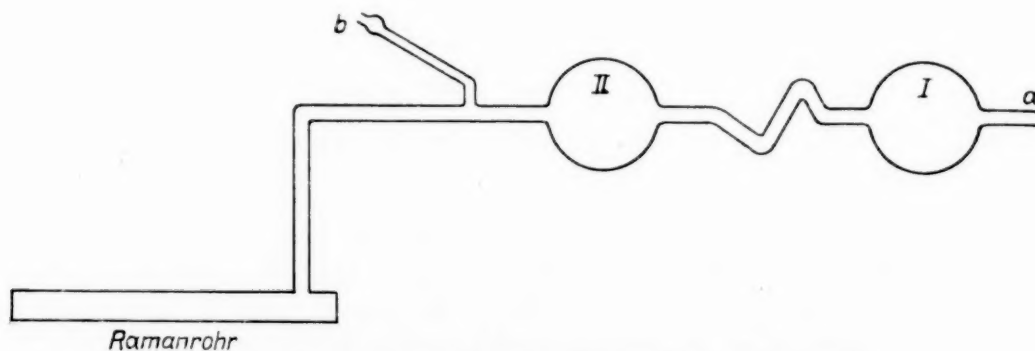


Fig. 2. Anordnung zur wiederholten Reinigung von Benzoyljodid.

Aufnahmen nur mit Normaldispersion und zur Abkürzung der Belichtung mit stärker geöffnetem (0,1 statt 0,06 mm) Spalt; Nr. 3320, m. F., $t \sim 4$, wobei die Füllung alle 15–20 Minuten in der oben angegebenen Weise erneuert werden mußte. Ugd. s., Sp. st.; $n = 28$.

$\Delta\nu$ = Schatten (unaufgelöste Linien?) von 102–160 (3); 223 (12 *b*) (*f*, $\pm e$); 322 (5) (*f*, *e*); 401 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 483 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 607 (4) (*e*); 642 (8) (*f*, *e*); 694 (00) (*e*); 758 (00) (*e*); 826 (2) (*e*); 992 (8) (*g*, *f*, *e*); 1020 (2) (*e*); 1156 (12) (*f*, *e*); 1178 (2) (*e*); 1318 (00) (*e*); 1351 (00?) (*e*); 1441 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 1482 ($1\frac{1}{2}$) (*e*); 1583 (12) (*f*, *e*); 1752 (7 *b*) (*e*); 3052 (1) (*e*).

¹⁸ H. STAUDINGER u. E. ANTHES, Ber. dtsh. chem. Ges. **46** (1913) 46.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 144: Benzolderivate XX (Kernsubstituierte Benzoesäuren)

Von

E. HERZ und H. WITTEK

250. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

(Mit 3 Figuren im Text)

(Eingegangen am 3. 4. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 5. 1943)

Kernsubstituierte Benzoesäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$ wurden u. W. ramanspektroskopisch überhaupt noch nicht bearbeitet. Die Schwierigkeit liegt darin, daß es sich fast durchwegs um hochschmelzende feste Körper handelt, die überdies im kristallinen Zustand mit wenig Ausnahmen nur geringes Streuvermögen besitzen. Der Vollständigkeit der Systematik wegen mußte aber doch einmal, auch wenn mit Enttäuschungen zu rechnen war, die Bearbeitung versucht werden. Wir berichten im folgenden über die erzielten Ergebnisse, das ist über die, leider oft unvollständigen, Spektren von o, p-Amino-, o, m, p-Oxy-, o, m, p-Methoxy-, o, m, p-Chlor-, o, m, p-Brom-, o-Jod-Benzoesäure, o, m, p-Toluylsäure und o, p-Phthalsäure. Dies sind 20 Substanzen, die, wie wir glauben, hier erstmalig spektroskopiert wurden.

Die Ergebnisse sind, wie üblich, zahlenmäßig im Anhang, zeichnerisch in den Figuren 1, 2, 3 zusammengestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die materielle Unterstützung, die uns diese Untersuchung ermöglichte, den Dank auszusprechen.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Para-substituierte Benzoesäuren.

Wie in anderen Fällen, so ist auch hier der Aufbau der „para-Spektren“ am durchsichtigsten. In Fig. 1 ist das Intervall von 600 bis 1700 cm^{-1} dargestellt; im Frequenzbereich unter 600 cm^{-1} sind die mit der F_1 -Apparatur (Hge-Erregung) gewonnenen Aufnahmen meist unvollständig wegen des an Hge rotseitig anschließenden Kontinuums; der Bereich ober 1700 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$ -Frequenzen) interessiert hier nicht.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang zum Radikal $C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$, an dessen Stelle das Spektrum der kristallisierten

Benzoessäure verwendet wird, wobei aber δ_6 wegzudenken ist, ohne-
weilers zu erkennen. Die Analyse des Radikalspektrums ist der
vorangehenden Mitteilung 143 entnommen; ω_1 bis $\omega_{7,8}$ sind die

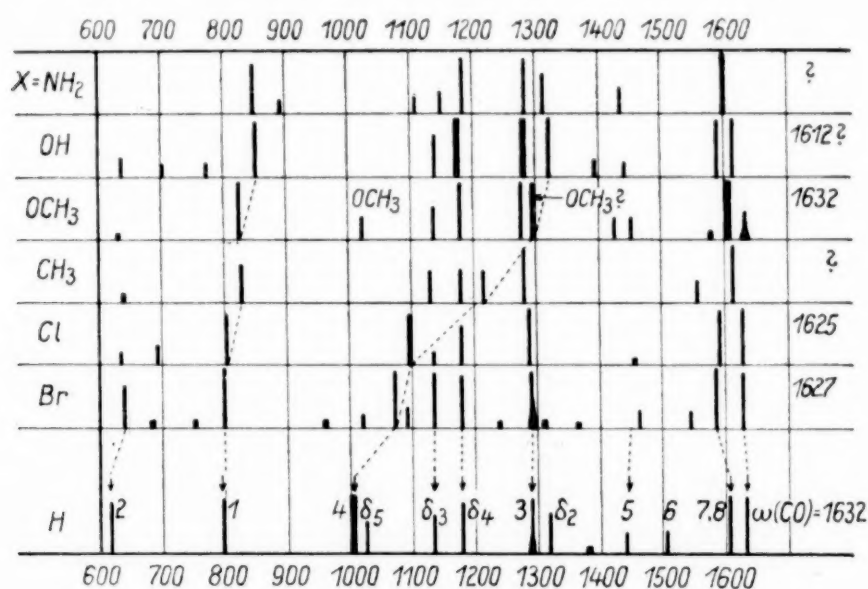


Fig. 1. Para-substituierte Benzoessäuren $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Kettenfrequenzen der Phenylgruppe. Die einzige Komplikation
scheint durch den in ω_4 mündenden Linienzug hereingebracht zu
werden; doch handelt es sich dabei um eine für die para-Spektren
charakteristische Erscheinung, die von KOHLRAUSCH¹ als „e, e’-
Regel“ ausgesprochen wurde: In jedem Spektrum eines para-
Derivates $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ treten zwei (damals mit e und e’ bezeichnete)

Tabelle 1: Die e, e’-Regel in para- $X \cdot C_6H_4 \cdot Y$

| X | ω_3 (e’) in $X \cdot C_6H_5$ | Y = CO · OH | | Y = CO · OCH ₃ | |
|--------------------------------------|--|-------------|-----------|---------------------------|-----------|
| | | e’ | e | e’ | e |
| NH ₂ | 1275 (3) | 1310 (3) | 1283 (6) | 1315 (2) | 1286 (6) |
| OH | 1253 (4) | 1320 (6) | 1282 (14) | 1312 (2) | 1280 (14) |
| OCH ₃ | 1248 (8) | 1274 (7) | 1293 (7) | 1258 (6) | 1282 (3) |
| CH ₃ | 1210 (5) | 1216 (2) | 1280 (4) | 1208 (5) | 1278 (8b) |
| Cl | 1083 (5) | 1095 (4) | 1288 (5) | 1092 (4) | 1274 (3) |
| Br | 1072 (4) | 1072 (5) | 1290 (5) | 1074 (8) | 1278 (7) |
| ω_3 (e) in $C_6H_5 \cdot Y$: | | 1291 (5b) | | 1276 (6b) | |

Linien auf, von denen die eine als e-Linie (heute zu ω_3 zugeord-
net) in $C_6H_5 \cdot Y$, die andere als e’-Linie in $C_6H_5 \cdot X$ zu finden ist.

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Z. **37** (1936) 58.

Inwieweit diese Regel auch für komplexe Substituenten Y erfüllt ist, soll die Zahlenzusammenstellung in Tabelle 1 zeigen. Natürlich kann das Frequenzgebiet, in dem e bzw. e' zu erwarten sind, bereits besetzt sein; dazu treten Resonanzabstoßung bei gleichrassigen, Überdeckungen bei ungleichrassigen Linien auf und bewirken Abweichungen von der Regel. Vergleiche auch die einschlägige Diskussion bei KOHLRAUSCH-PAULSEN².

Im übrigen ist zum Übergang der Fig. 1 nichts weiter zu bemerken als höchstens der Hinweis auf die zu großen Werte für e' im Falle der Amino-, Oxy-, Methoxy-benzoesäure und ihrer Methylester sowie auf das absonderliche Verhalten der CO-Frequenz. Doch soll letzteres einer gesonderten zusammenfassenden Diskussion vorbehalten bleiben.

2. Meta-substituierte Benzoessäuren.

Auch hier finden sich die an andern meta-Derivaten gemachten Erfahrungen³ soweit bestätigt, daß der Übergang zum Radikal (wieder die bereits analysierte Benzoessäure) durchgeführt und damit das Verständnis für den spektralen Typus gewonnen werden kann. Wie sonst sind auch hier die meta-Spektren ausgezeichnet durch das Auftreten der starken Linie $\omega_4 \sim 1000$, durch die Frequenzerniedrigung für δ_3 und δ_4 sowie durch das Fehlen des in ω_1 des Radikals mündenden Linienzuges. Ungeklärt bleiben einige Linien um 1260 cm^{-1} , sowie wiederum die Ausnahmsstellung der CO-Frequenz im Methoxy-Derivat. Bezüglich

mit komplexem Substituenten Y.

| Y = CO · Cl | | Y = CO · CH ₃ | | Y = CO · H | |
|-------------|-----------|--------------------------|-----------|------------|-----------|
| e' | e | e' | e | e' | e |
| n. b. | | 1275 (6) | 1275 (6) | n. b. | |
| n. b. | | 1272 (7) | 1272 (7) | 1279 (3) | 1208 (4b) |
| 1262 (5) | 1211 (8) | 1252 (8) | 1268 (8) | 1258 (3) | 1211 (5) |
| 1201 (12) | 1201 (12) | 1210 (4) | 1266 (5) | 1203 (8) | 1203 (8) |
| 1090 (10) | 1201 (9) | 1093 (5) | 1261 (7) | 1088 (4) | 1200 (3) |
| 1064 (12) | 1201 (10) | 1068 (8) | 1262 (4) | n. b. | |
| | 1203 (6b) | | 1264 (7d) | | 1204 (8) |

² K. W. F. KOHLRAUSCH u. O. PAULSEN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **147** (1939) 344; Mh. Chem. **72** (1939) 268.

³ E. HERZ u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **151** (1942) 109; Mh. Chem. **74** (1942) 175.

des letzteren ist auch zu bemerken, daß nach REITZ-YPSILANTI⁴ bzw. PAULSEN⁵ die zur OCH_3 -Gruppe gehörigen „inneren“ Fre-

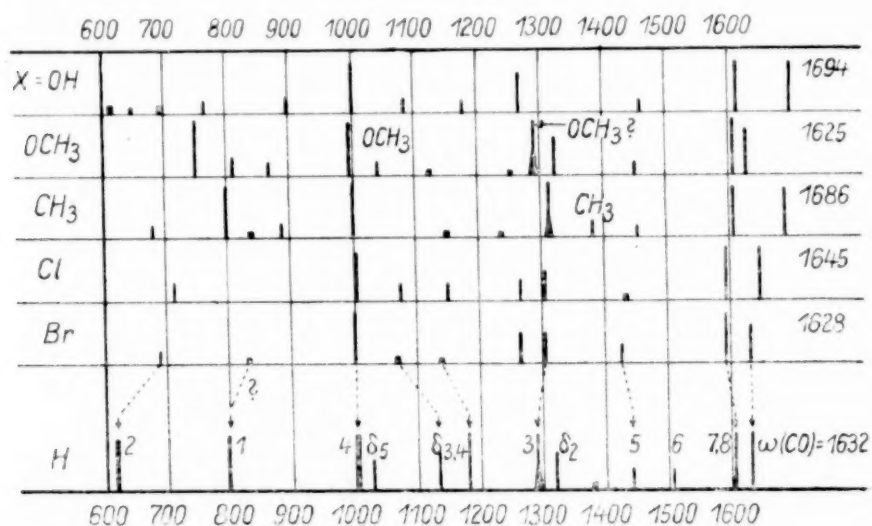


Fig. 2. Meta-substituierte Benzoesäuren $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

quenzen bei 1035, 1295, 2855, 2945 zu suchen sind; die beiden ersteren finden sich sowohl in Fig. 1 als in Fig. 2, nicht aber im ortho-Spektrum der Fig. 3.

3. Ortho-substituierte Benzoesäuren.

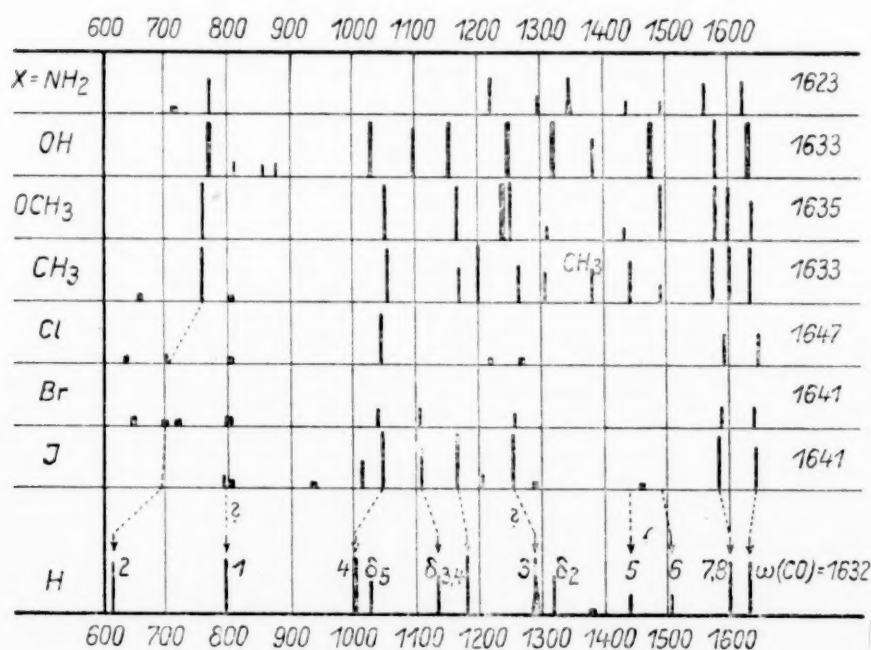


Fig. 3. Ortho-substituierte Benzoesäuren $\text{X} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$.

⁴ A. W. REITZ u. GR. PRINZ YPSILANTI, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **144** (1935) 431; Mh. Chem. **66** (1935) 299.

⁵ O. PAULSEN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **147** (1939) 320; Mh. Chem. **72** (1939) 244.

Hier liegen die Verhältnisse einerseits günstiger, weil die Systematik etwas vollständiger ist, anderseits ungünstiger, weil das Ergebnis der eingehenden Analyse der ortho-Spektren von Benzolen mit nicht-komplexen Substituenten sonst nicht zur Verfügung steht. Immerhin wurde bereits soviel Material gesammelt (wenn auch noch nicht veröffentlicht), daß folgende Aussagen gemacht werden können: Der nach ω_2 des Radikals zielende Linienzug verhält sich in bezug auf den Frequenzgang ebenso normal wie der nach ω_4 zielende. Auch die nicht verständliche Tatsache, daß die zu ω_1 gehörigen Frequenzen, so wie in den meta-Spektren, auch in den ortho-Spektren fehlt oder nur unvollständig vertreten ist, entspricht den an andern ortho-Derivaten gemachten Erfahrungen. Während aber sonst, z. B. in den Reihen $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, kräftige Linien vorhanden sind, die zweifelsfrei und mit regulärem Frequenzgang in ω_3 des Radikals einmünden, ist dies hier nicht oder, wenn man die in Fig. 3 angedeutete Zuordnung als richtig annimmt, nur irregulär der Fall. Außerdem gewinnt man den Eindruck, daß die Spektren der Amino- und Oxy-, aber auch der Methoxy-benzoesäure durch Anomalien gestört sind. Im Hinblick auf die Chelat-Bildung wäre dies bei den beiden erstgenannten nicht verwunderlich.

Anhang.

1. Aminobenzoesäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (KAHLBAUM). Dreimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 148° [Lit. 145°]. F_1 526, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Grenze 480 .

$\Delta\nu=716$ (0), 770 (3), 1237 (3), 1297 (1), 1347 (3b), 1436 ($\frac{1}{2}$), 1490 ($\frac{1}{2}$), 1561 (2), 1623 (2).

Meta: (KAHLBAUM). Viermal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 178° [Lit. 174°]. Die an dem schwach gefärbten Kristallpulver mit F_1 und F_2 erhaltenen Aufnahmen waren wegen Ugd. unbrauchbar.

Para: (KAHLBAUM). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert; schwach gelblich. Schmp. 188° [Lit. 187°]. F_1 534, $t=54$; F_1 554, $t=62$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 500 .

$\Delta\nu=847$ (4), 892 ($\frac{1}{2}$), 1109 (1), 1140 (1), 1180 (5), 1283 (6), 1310 (3), 1435 (2), 1601 (8), 3086 ($\frac{1}{2}$).

2. Oxybenzoesäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (KAHLBAUM) (DAB 6); Schmp. 155° [Lit. 155°]; keine Vorbehandlung; F_1 480, $t=24$; F_2 481 (enger Vorzerlegungsspalt). $t=48$, Ugd. s., Sp. sst.; F_2 208, $t=26$; F_2 209, $t=14$, Ugd. st., Sp. st.; Grenze 260 .

$\Delta\nu=288$ (3) (k, e); 453 (5) (k, f, e); 538 ($\frac{1}{2}$) (e); 570 (7) (k, f, e); 773 (11) (k, i, g, f, e); 810 (1) (k, e); 854 (1) (e); 875 (1) (e); 1031 (8) (k, g, f, e); 1097 (4) (k, f, e); 1154 (9) (k, g, f, e); 1247 (14) (k, i, f, e); 1324 (12) (k, e); 1383 (3) (k, e); 1474 (9) (k, f, e); 1581 (8) (k, f, e); 1633 (12) (k, e); 1745 ($\frac{1}{2}$) (e); 3076 (3b) (k, e); 3236 ($\frac{1}{2}$ b) (k, e).

Meta: (HEYL). Dreimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert; Schmp. 203° (Lit. 200°). $F_1=574$, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; $F_2=283$, $t=18$; $F_3=284$, $t=62$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 480 .

$\Delta\nu=608$ (0) (e); 644 (0) (e); 693 (00) (e); 762 ($1/2$) (k, e); 896 ($1/2$) (e); 1002 (4) (k, e); 1085 ($1/2$) (e); 1175 ($1/2$) (e); 1264 (3) (k, e); 1456 ($1/2$) (k, e); 1612 (4) (k, e); 1694 (4) (k, e); 3071 (2) (k).

Para: (HEYL). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0,02 mm, 160° Luftbad), zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. (nach vorherigem Sintern bei 213°) 215° (Lit. 210°). F_1 519, $t=50$; F_1 520, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 251, $t=23$, Ugd. st., Sp. st.; Grenze 240 .

$\Delta\nu=389$ (0) (e); 636 (1) (k, e); 700 ($1/2$) (k, e); 773 ($1/2$) (k, e); 851 (6b) (k, f, e); 1138 (3) (k, e); 1175 (10) (k, g, f, e); 1282 (14) (k, i, f, e); 1320 (6) (k, e); 1391 ($1/2$) (k, e); 1441 ($1/2$) (e); 1588 (14) (k, g, f, e); 1612 (9) (k, e); 3073 (3) (k, i, e).

3. Methoxy-benzoesäure $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 104° (Lit. 98°). F_1 545, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 270, Ugd. st., Sp. m.; Grenze 530 .

$\Delta\nu=760$ (6) (k, e); 1053 (6) (k, e); 1165 (7) (k, f, e); 1238 (10) (k, e); 1249 (6) (k, e); 1310 ($1/2$) (k, e); 1432 ($1/2$) (k, e); 1491 (5) (k, e); 1580 (8) (k, e); 1597 (9) (k, e); 1635 (3b) (e); 2945 (0) (e); 3045 (0) (k, e); 3090 (0) (e).

Meta: Darstellung durch Verseifen des aus m-Methoxybenzoylchlorid hergestellten Methylesters. Mehrmaliges Umkristallisieren mit Aktivkohle aus Wasser. Schmp. $104-105.8^\circ$ (Lit. 105° ; $105-110^\circ$). Aufnahme am Kr.-Pulver: F_1 611 und 611 a, $t=29$ u. 48, Ugd. ms., Sp. m.; $n=19$; Grenze 570 bzw. 320 .

$\Delta\nu=411$ ($1/2$?) ; 454 ($1/2$?) ; 548 ($1/2$?) ; 749 (5); 805 (1); 862 ($1/2$); 995 (6) (g, f, e); 1040 ($1/2$); 1123 (0); 1251 (0?) ; 1288 (5b) (g, f, e); 1321 (3); 1445 ($1/2$); 1605 (5) (f, e); 1625 (4) (e).

Para: Darstellung der Säure aus dem Aethylester durch Verseifen mit NaOH in verdünnter alkoholischer Lösung; zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 184° (Lit. 184°). F_1 483 b, $t=51$; F_1 484, $t=62$, Ugd. mst., Sp. st.; F_2 214, $t=62$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 480 .

$\Delta\nu=630$ (0) (e); 826 (7) (k, f, e); 1024 (1) (k, e); 1135 (2) (k, e); 1180 (7) (k, e); 1274 (7) (k, f, e); 1293 (7) (f, e); 1423 (1) (e); 1451 (1) (k, e); 1578 (0) (e); 1608 (10) (k, g, f, e); 1631 ($1/2$ b) (e); 3026 (0) (k, e); 3072 ($1/2$) (k, e); 3301 (00?) (e).

4. Toluylsäure $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$.

Ortho: Darstellung durch Verseifung von o-Tolunitril mit 70% H_2SO_4 . Nach Auflösen der Säure in Natronlauge wurde mit Aether ausgeschüttelt und die mit HCl ausgefällte Säure einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert und zweimal im Hochvakuum (0.01 mm, $120-130^\circ$ Luftbad) sublimiert. Schmp: 105° (Lit. 105°). F_1 479, $t=48$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 207, $t=20$, Ugd. m., Sp. st.; Grenze 680 .

$\Delta\nu=759$ (5) (k, i, e); 806 (0) (k); 1055 (8) (k, g, f, e); 1168 (2) (k, e); 1199 (5) (k, e); 1263 (3) (k, e); 1306 (2) (k, e); 1382 (2) (k, e); 1439 (3) (k, e); 1489 (1) (k); 1575 (5) (k, e); 1602 (6) (k, e); 1633 (6) (k, i, e); 2615 (00) (k); 2739 (0) (k); 2853 (0) (k); 2927 (10) (k, e); 2975 (7) (k, e); 3047 (7) (k, e); 3084 (3) (k, e).

Meta: (HEYL). Zweimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 110.4° (Lit. 110), F_1 578, $t=48$; F_1 579, $t=71$, Ugd. s., Sp. m.; F_2 291, $t=49$; F_2 293 a, $t=71$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 460 .

$\Delta\nu = 679$ ($1/2$); 798 (4); 836 (0); 886 ($1/4$); 1000 (6); 1148 (0); 1236 (0); 1310 (5b); 1378 ($1/2$); 1451 ($1/4$); 1603 (4); 1639 (0?); 1686 (4); 2931 (1); 3063 (1).

Para: (HEYL). Dreimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Sintert bei 182° ; Schmp. 188° (Lit. 188°). F_1 580, $t=71$, Ugd. s., Sp. s.; F_2 290, $t=57$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 514.

$\Delta\nu = 638$ (0) (e); 828 (2) (k, e); 1131 (2) (e); 1179 (2) (e); 1216 (2) (k, e); 1280 (4) (k, e); 1564 (1?) (e); 1613 (6) (k, e); 2931 (0) (e); 3069 ($1/2$) (k).

5. Chlorbenzoesäure $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 141° (Lit. 140°). F_1 521, $t=48$, Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme F_2 wegen Ugd. ergebnislos. Grenze 548.

$\Delta\nu = 641$ (0?); 702 ($1/2$); 804 (0); 1044 (4); 1122 (0); 1172 (0); 1593 (2); 1647 (2); 3084 ($1/2$).

Meta: (HEYL). Zweimal aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 159° (Lit. 158°). F_1 530, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; F_2 256 a, Ugd. sst., Sp. s.; Grenze 400.

$\Delta\nu = 711$ (1) (e); 1006 (4) (k, e); 1074 (1) (k, e); 1151 (1) (k, e); 1264 (1) (k, e); 1302 (2) (k, e); 1429 (0?) (e); 1595 (5) (k, e); 1645 (5) (e); 3088 (1) (k).

Para: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 245° (Lit. 243°). F_1 524, $t=48$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 253 a, $t=48$; F_2 254, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Grenze 620.

$\Delta\nu = 632$ ($1/2$) (k); 693 (1) (k); 803 (4) (k, e); 1095 (4) (k, e); 1135 ($1/2$) (e); 1179 (3) (k, e); 1288 (5) (k, e); 1454 (0?) (e); 1591 (7) (k, f, e); 1625 (6) (k, e); 3074 (4b) (k, e).

6. Brombenzoesäure $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$.

Ortho: (HEYL). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 147.6° (Lit. 147°). F_1 576, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 470.

$\Delta\nu = 597$ (0); 648 (0); 697 (0); 717 (0); 803 (0); 1041 (1); 1104 (1); 1258 ($1/2$); 1588 (1); 1641 (1); 3081 (0).

Meta: (HEYL). Reinigung durch Umkristallisieren. Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 477, $t=47$; F_1 478, $t=55$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 206, $t=24$, Ugd. m., Sp. s.; Grenze 660.

$\Delta\nu = 688$ ($1/2$) (k, e); 827 (0) (k, e); 1001 (7) (k, f, e); 1069 (0) (k, e); 1137 (0) (k, e); 1262 (2) (k, e); 1303 (2) (k, e); 1426 (1) (k, e); 1592 (4) (k, f, e); 1628 (2b) (k, e); 3072 (3) (k, e).

Para: Herstellung durch Verseifung des Methylesters mit alkoholischer Lauge am Wasserbad. Die Säure wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 256° (Lit. 254°). F_1 575, $t=57$, Ugd. s., Sp. m.; F_2 285, $t=10$; F_2 286, $t=35$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 500.

$\Delta\nu = 515$ (0?) (k); 628 (3) (k, e); 684 (0) (e); 755 (0) (e); 801 (5) (k, e); 961 (0?) (e); 1021 ($1/2$) (k, e); 1072 (5) (k, e); 1092 (1?) (e); 1133 (5) (k, e); 1178 (4) (k, i, e); 1238 (0?) (e); 1290 (5b) (k, e); 1309 (0?) (e); 1365 (0?) (e); 1461 ($1/2$) (k, e); 1543 ($1/2$) (e); 1586 (5) (k, e); 1627 (6) (k, e); 3071 (10) (k, e).

7. Jodbenzoesäure $\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$.

Ortho: (HEYL). Mehrmals aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 164° (Lit. 162°). F_1 547, $t=57$; F_1 557, $t=51$, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 550.

$\Delta\nu = 792$ ($1/2$); 807 (00?); 935 (00); 1015 (2); 1047 (6); 1109 (3); 1165 (5); 1202 ($1/2$); 1256 (5); 1291 (0); 1461 (00); 1583 (5); 1641 ($3 1/2$); 3064 (00?).

Für Meta- und Para-Stellung konnten trotz Reinigung der Substanzen durch Umkristallisieren und Sublimieren keine verwendbaren Aufnahmen erzielt werden.

Meta Schmp. 189° (Lit. $187-188^\circ$). Para Schmp. 272° (Lit. 267°).

8. *Phthalsäure* $C_6H_4 \cdot (CO \cdot OH)_2$.

Ortho: Herstellung nach BEILSTEIN-Vorschrift aus o-Toluylsäure durch Permanganat-Oxydation. Einmal aus H_2O umkristallisiert. Schmp. 203.5° (Lit. 203°). F_1 482, $t=58$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 210, Ugd. m., Sp. m.; Grenze 620 .

$\Delta\nu = 645$ ($1/2$) (k); 771 (6) (k, e); 1050 (6) (k, g, f, e); 1146 ($1/2$) (e); 1172 ($1/2$) (k, e); 1260 (6) (k, f, e); 1303 ($1/2$) (e); 1434 (0) (k, e); 1590 (6) (k, f, e); 1636 (6b) (k, e); 3084 (3) (k, e).

Meta: (SCHUCHARDT). Einmal im Hochvakuum sublimiert (0.01 mm , $\sim 200^\circ$ Luftbadtemperatur); Schmp. nicht bestimmbar, weil bei $\sim 310^\circ$ Sublimation; (Lit. $345-347^\circ$). F_1 611b, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme ganz unzulänglich. Grenze $\sim 780\text{ cm}^{-1}$.

$\Delta\nu = 1005$ ($1/2$), 1282 (1), 1622 ($1/2$).

Para: (SCHUCHARDT). Einmal sublimiert im Hochvakuum (0.01 mm , $\sim 200^\circ$ Luftbadtemperatur). Schmp. nicht bestimmbar, weil bei $\sim 348-350^\circ$ Sublimation (Lit. Sublimation bei $\sim 300^\circ$). F_1 611c, $t=24$, Ugd. st., Sp. s.; Aufnahme unzulänglich; Grenze $\sim 480\text{ cm}^{-1}$.

$\Delta\nu = 632$ (0); 692 (0); 759 (0); 830 (2); 1111 (0); 1162 (1); 1274 (1); 1612 (5b).

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 145: Benzolderivate XXI. (Kernsubstituierte Benzoessäure-methylester)

Von

L. KAHOVEC und J. WAGNER

Aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 4. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 5. 1943)

Von den kernsubstituierten Benzoessäure-methylestern $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ wurden bisher nur spektroskopiert die Fälle: $X=OH$ (ortho), $X=OCH_3$ (ortho), $X=CH_3$ (o, m, p). Während die Systematik der Aethylester ziemlich vollständig ist, sind die einfacher gebauten Methylester noch fast gar nicht bearbeitet. Wir schließen diese Beobachtungslücke indem wir hier die Raman-spektren der folgenden substituierten Methylester mitteilen: $X=NH_2$ (o, m, p); $X=OH$ (o, m, p); $X=OCH_3$ (m, p); $X=Cl$ (o, m, p); $X=Br$ (o, m, p); $X=J$ (o, m, p); $X=CO \cdot OH$ (o). Mit Ausnahme des o-Phthalsäuremonomethylesters sind alle ortho-Derivate flüssig, alle para-Derivate (außer $X=CH_3$) kristallisiert, die meta-Derivate zum Teil flüssig ($X=OCH_3, CH_3, Cl$), teils kristallisiert. Die Beobachtungsergebnisse findet man zahlenmäßig angegeben im Anhang, zeichnerisch dargestellt in den 3 Textfiguren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die materielle Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L. K.) für ein Forschungsstipendium den Dank auszusprechen.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Para-substituierte Benzoessäure-methylester.

In Fig. 1 ist der spektrale Übergang von den para-Spektren zum Radikal $C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$ dargestellt; für letzteres ist das in Mitteilung 143 analysierte Spektrum des benzoesauren Methyls verwendet, wobei aber $\delta_5 \sim 1030$ als nicht zum Radikal gehörig wegzudenken ist. Die eingetragenen Ziffern 1—8 entsprechen der für die ebenen Kettenschwingungen der Phenylgruppe üblichen Bezeichnung $\omega_1—\omega_8$. Hier und in den anderen Figuren ist beim

gewonnen werden könnten. Zweifelsfrei ist der Übergang zu ω_2 , ω_4 , $\omega_{7,8}$ und zur CO-Frequenz. Bezüglich ω_1 wurde auch in einfachen meta-Derivaten¹ die Erfahrung gemacht, daß der zugehörige

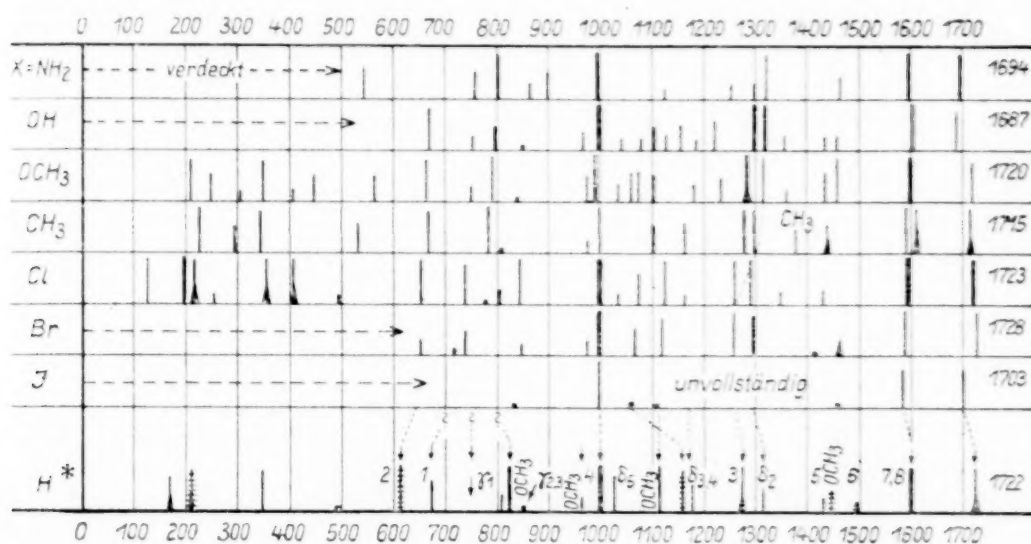


Fig. 2. Meta-substituierte Benzoesäure-methylester $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.
Für $X = NH_2$, OH, Br, J Aufnahmen am Kristallpulver, sonst an der Flüssigkeit.

Linienzug ganz oder teilweise fehlt; die zwischen 700 und 800 cm^{-1} auftretenden Linien können also entweder zu ω_1 oder zu γ_1 oder OCH_3 gehören. Eine Entscheidung scheint nicht möglich. Auch im Intervall 1050—1350 liegen die Verhältnisse ähnlich unklar wie bei einfachen Substituenten; es scheint erstens δ_3 stark erniedrigt und zweitens δ_2 erniedrigt und in der Intensität verstärkt zu werden. Im symmetrisch substituierten para-Derivat ist δ_2 Ramaninaktiv; es ist also nicht verwunderlich, wenn es in den Derivaten der Fig. 1 fehlt, dagegen in Fig. 2 und 3 vorhanden ist. Auch die Komplikation, die sich aus der Überkreuzung der gleichrassigen Linienzüge ω_3 und δ_2 ergibt, ist verständlich. Die hohe Intensität aber ist unerwartet.

3. Ortho-substituierte Benzoesäure-methylester.

Wie stets sind auch hier die para-Derivate bezüglich ihrer Spektren am leichtesten, die ortho-Derivate am schwersten zu verstehen. Der Typus des spektralen Überganges ist zwar wieder ganz ähnlich wie bei einfachen ortho-Derivaten, etwa bei $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ oder $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, jedoch ist er mit seinem Linien-

¹ E. HERZ u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung XVIII dieser Reihe, S. B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 151 (1942) 109; Mh. Chem. 74 (1942) 175.

reichtum an sich weniger durchsichtig und leichter Fehldeutungen unterworfen. Hier kommt als erschwerend die Nichteinheitlichkeit des Substituenten $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ mit dem zusätzlichen Auftreten von inneren Schwingungen hinzu. — Die sich, wie gesagt,

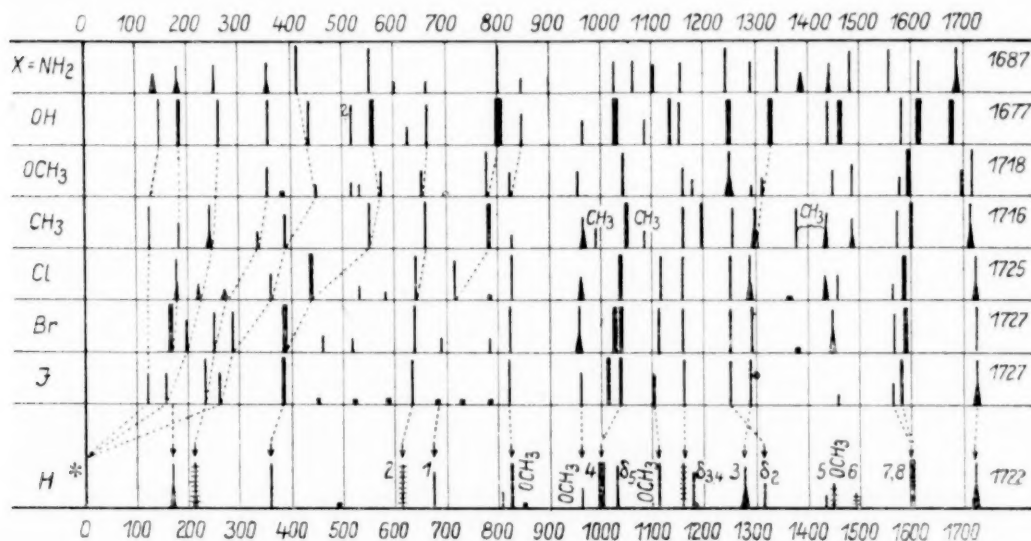


Fig. 3. Ortho-substituierte Benzoesäure-methylester $\text{X}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$.
Alle Substanzen flüssig

an sonstige Erfahrungen eng anlehrende Zuordnung des Frequenzganges in Fig. 3 ist nicht unplausibel und erfaßt die überwiegende Mehrzahl der beobachteten Ramanlinien. Aber nicht alle — z. B. nicht die Linienverdopplung um 1030 bei $\text{X}=\text{Br}$ und $\text{X}=\text{J}$. Auch fügt sich der Ester der Aminobenzoesäure nicht recht in den spektralen Typus ein und bei jenem der Oxybenzoesäure bleiben die eigenartigen Intensitätsverhältnisse unverstanden.

Im tiefen Frequenzbereich, der nur bei den ortho-Derivaten der Beobachtung hinlänglich zugänglich war, müssen beim Übergang zum Radikal drei Frequenzen nach Null gehen. Große Fehler können in dieser Hinsicht bei der in Fig. 3 gegebenen Zuordnung kaum gemacht werden.

Anhang.

1. Aminobenzoesäures Methyl $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$.

Ortho: Anthranilsäure wurde in der fünffachen Menge Methylalkohol gelöst, HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet, 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, der überschüssige Alkohol abdestilliert und aus dem Esterhydrochlorid der Ester mit Sodalösung ausgefällt. Dreimalige Destillation im Stickstoffstrom. Sdp._{15} 126°2 bis 126°8 (Lit. 126°2—126°8°). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 2967, 2968, 2970—2972, alle m. F., $t=4$ bis 12, Ugd. m., Sp. st., $n=49$.

$\Delta\nu = 136 (1b) (\pm e)$; 183 (2b) ($\pm e, c$); 255 (2) (e, c, a); 354 (3b) ($e, c, \pm b$); 415 (5) ($\pm e, c, +a$); 558 (6) ($g, f, \pm e, c, +a$); 604 ($1/2$) (e); 662 ($1/2$) (e); 805 (8) ($g, f, \pm e, c$); 850 (1) (e); 1029 (3) (f, e); 1063 (3) (e); 1104 (3) (e); 1158 (3) (e); 1244 (5) (f, e); 1291 (3) (e); 1342 (5) (e); 1387 (1b) (e); 1444 (3b) (e); 1486 (4) (e); 1560 (4) (e); 1615 (3) (e); 1687 (5b) (e); 2956 (3) (e); 3001 ($1/2$) (e); 3084 (3) (e); 3372 (3b) (e).

Meta: Darstellung durch Verestern der Säure wie vorstehend. Aus dem Esterhydrochlorid schied sich der Ester zunächst ölig ab. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter und Trocknen mit CaCl_2 wurde er im Vakuum mehrmals destilliert ($\sim 1 \text{ mm}$, 160° Luftbad). Da noch gelb gefärbt, wurde er unter Kühlung in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geschüttelt, filtriert, das Filtrat mit NaHCO_3 alkalisch gemacht und der sich ausscheidende Ester in Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung wurde mit CaCl_2 getrocknet, filtriert und der Aether verdunsten gelassen. Schmp. 54° (Lit. $36-38^\circ$). Aufnahme am Kr. Pulver: F_1 563, $t=58$; Grenze 500.

$\Delta\nu = 545 (3)$; 757 (2); 803 (4); 863 (1); 900 (2); 996 (8); 1124 ($1/2$); 1253 (1); 1299 (1); 1322 (5); 1461 (2); 1594 (4); 1694 (6); 2953 (0); 3213 (0); 3383 (0).

Para: Darstellung durch Verestern der vorher gereinigten Säure, wie vorstehend. Zweimaliges Umkristallisieren aus H_2O mit Aktivkohle; schwach gelb. Schmp. 110.6° (Lit. 112°). Aufnahme am Kr. Pulver: F_1 555, $t=62$, Ugd. s., Sp. m.; Grenze 530.

$\Delta\nu = 806 (1/2)$; 852 (5); 1119 (0); 1168 (3); 1187 (4); 1286 (6); 1315 (2); 1382 (0) + 1408 (0); 1442 (1b); 1473 (0?); 1519 (0?); 1568 (2); 1598 (10); 1665 (5b).

2. *Oxybenzoesaures Methyl* $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$.

Ortho: (KAHLBAUM). Dreimalige Vakuumdestillation. $\text{Sdp}_{12} 104^\circ$, $\text{Sdp}_{760} 222^\circ$ (Lit. 224°). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3276, m. F., $t=10$; Pl. 3277, m. F. C., $t=9$, Ugd. m., Sp. st., $n=66$.

$\Delta\nu = 147 (8) (\pm e)$; 185 (8) ($\pm e, c$); 263 (7) ($\pm e, c$); 358 (5) ($\pm e, c$); 437 (7) ($\pm e, c$); 520 (4) ($k, \pm e, c$); 562 (14) ($i, f, \pm e, c$); 630 (1) (k, e); 664 (4) (k, e); 807 (17) (k, i, g, f, e, c); 848 (3) (k, e); 968 (2) (k, e); 1032 (12) (k, i, e); 1088 (1) (k, e); 1134 (8) (k, e); 1154 (6) (k, e); 1250 (12) (k, f, e); 1332 (12) (k, e); 1440 (7) (k, f, e); 1466 (12) (k, f, e); 1583 (8) (k, f, e); 1614 (10) (k, e); 1677 (10) (e); 2958 (5) (k, e); 3070 (7) (k, e).

Recht gute Übereinstimmung mit dem allerdings schwächer exponierten Spektrum, das von MATSUNO-HAN² angegeben wurde.

Meta: Herstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Vakuumdestillation (0.01 mm , 145° Luftbad). Schmp. 71° (Lit. $69-71^\circ$). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 582, $t=57$, Ugd. s., Sp. m.; F_2 289, $t=50$, Ugd. m., Sp. m., $n=41$; Grenze 530.

$\Delta\nu = 672 (4) (e)$; 756 (1) (e); 798 (8) (k, g, e); 863 (0) (e); 971 (1) (e); 998 (10) (k, g, f, e); 1043 ($1/2$) (e); 1080 ($1/2$) (e); 1106 (2) (e); 1125 (1) (e); 1155 (2) (e); 1186 ($1/2$) (e); 1222 (3) (k, e); 1303 (9) (k, e); 1319 (9) (k, e); 1358 (1) (e); 1436 (1) (k, e); 1456 (1) (e); 1604 (7) (k, g, f, e); 1687 (4) (f, e); 2955 (2) (k, e); 3012 ($1/2$) (k); 3068 (3) (k, e); 3349 (1b) (k).

Para: Herstellung durch Veresterung der Säure. Der Ester wurde zweimal (0.03 mm , $140-150^\circ$ Luftbad) sublimiert. Schmp. 131° (Lit. 131°). Aufnahmen

² K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. Chem. Soc. Japan 9 (1934) 88.

am Kr. Pulver: F_1 468, $t=36$; F_1 469, $t=58$, Ugd. ss., Sp. st.; F_2 197, $t=8$; F_2 198, $t=14$, Ugd. m., Sp. st., $n=44$; Grenze 250.

$\Delta\nu=314$ ($1/2$) (e); 346 ($1/2$) (e); 503 (0) (k, e); 636 (1) (k, e); 857 (10) (k, i, f, e); 960 (0) (k); 1118 (2) (k, e); 1162 (8) (k, i, e); 1231 (1) (k, e); 1280 (14) (k, i, e); 1312 (2) (k, e); 1380 (0) (e); 1435 (2) (k, e); 1453 (1) (k, e); 1509 (2) (k); 1586 (9) (k, e); 1608 (8) (k, e); 1682 (8) (i, e); 2756 (00) (k); 2843 (0) (k); 2959 (9) (k); 3027 (1) (k); 3075 (10) (k, e); 3191 ($1/2$?) (k); 3286 ± 25 (3 sb) (k).

3. Methoxybenzoesaures Methyl $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

Ortho: Aufnahmen an der Flüssigkeit, vgl. KAHOVEC-KOHLRAUSCH³.

Meta: Darstellung aus m-Methoxybenzoylchlorid durch Erwärmen mit $H_3C \cdot OH$ auf dem Wasserbade. Der Ester wurde mit H_2O gewaschen und mehrmals bei vermindertem Druck destilliert. Sdp.₁₂ 123°8', Sdp.₇₆₀ 244–245° (Lit. Sdp.₁₀ 121–124°, Sdp.₇₆₀ 252°); $n_D \sim 1.526$ (Lit. $n_D \sim 1.522$). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3328, m. F., $t=4$; Pl. 3329/3330, m. F. C., $t=1$ bzw. 2; Ugd. m., Sp. sst., $n=59$.

$\Delta\nu=210$ (4) ($\pm e$); 250 (2) (e); 306 ($1/2$) (e); 350 (4) ($\pm e$); 404 ($1/2$) (e); 449 (2) (e); 566 (2) (f, e); 664 (4) (k, f, e); 752 (1) (e); 782 (7) (k, i, f, e); 874 (0) (k, e); 975 (2) (k, e); 993 (18) (k, g, f, e); 1033 (1) (k, e); 1050 (3) + 1073 (3) (k, e); 1105 (2) (k, e); 1181 (1) (k, e); 1234 (2) (k, e); 1284 (10 sb) (k, i, e); 1316 (6) (k, i, e); 1362 ($1/2$) (k, e); 1436 (3) (k, e); 1457 (6) (k, e); 1600 (14) (k, f, e); 1720 (4) (f, e); 2838 (4) (k); 2948 (4) (k, i, e); 3081 (8) (k, i, e).

Para: Die Lösung von m-Oxybenzoesaurem Methyl in 1 Mol wäßriger NaOH wurde mit 1 Mol Dimethylsulfat unter Kühlung versetzt, nach 20' Schütteln 30' erwärmt. Der beim Erkalten erstarrende Methyl-Ester wurde zweimal aus wäßrigem Methylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 45–47° (Lit. 45–47°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 473, $t=49$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 202, $t=24$, Ugd. s., Sp. st., $n=44$; Grenze 620.

$\Delta\nu=638$ (1) (k); 699 ($1/2$) (k); 782 (2) (k, e); 832 (7) (k, i, e); 970 (1) (k, e); 1116 (2) (k, e); 1167 (7) (k, i, g, e); 1258 (6) (k, e); 1282 (3) (k, e); 1318 (4) (k, e); 1446 (1 b) (k, e); 1469 (1 b) (k, e); 1508 ($1/2$) (k, e); 1605 (12) (k, f, e); 1709 (10) (i, f, e); 2629 (00) (k); 2841 (5) (k, e); 2949 (6) (k, i, e); 3017 (5) (k, i, e); 3081 (6) (k, i, e).

4. Toluylsaures Methyl $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

Ortho, Meta, Para vgl. KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴.

5. Chlorbenzoesaures Methyl $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

Ortho: Darstellung durch Veresterung der Säure. Dreimalige Vakuumdestillation. Sdp.₁₄ 111–113°; Sdp.₇₆₀ 233–236° (Lit. Sdp.₇₆₂ 234–235°); $n_D^{22} \sim 1.535$. Aufnahme an der leicht gelben Flüssigkeit: Pl. 3228, m. F., $t=12$, Ugd. m., Sp. st., $n=37$.

$\Delta\nu=179$ (4 b) ($\pm e, e$); 222 (1 b) (e, e); 272 ($1/2$ sb) (e, e); 360 (2) (e, e); 440 (8) (e, e); 533 ($1/2$) (e, e); 585 ($1/2$) (e, e); 643 (6) (e, e); 717 (4); 784 (0); 827 (6) (e, e); 875 (0?) (e); 903 (0?) (e); 963 (2 sb); 1037 (12); 1117 (6); 1160 (6); 1251 (6); 1290 (7 b); 1365 (0 b); 1434 (3); 1459 (3); 1567 (1?) (e); 1590 (10 b, Trabant bei 1580?); 1725 (8 b); 2862 ($1/2$?) (e); 2951 (2 s); 3074 (4).

³ L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427.

Meta: Darstellung durch Veresterung der Säure; nach Waschen mit NaHCO_3 -Lösung und Trocknen mit CaCl_2 dreimalige Vakuumdestillation. Sdp_{12} $99.5-101.5^\circ$; Sdp_{760} 227° (Lit. Sdp_{760} 231°); $n_D^{19.5}$: 1.4923 . Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3257 u. 3258, m. F., $t=12$ u. 18; Pl. 3259, m. F. C., $t=12$, Ugd. m., Sp. st., $n=64$.

$\Delta\nu=128$ (6?) ($\pm e$); 198 (6) ($\pm e$); 218 (8b) ($\pm e, c$); 254 ($1/2$) (e); 315 ($1/2$?) (e); 354 (6sb) ($\pm e, c$); 404 (sb) ($\pm e, c$); 496 ($1/2$) (e); 656 (6) (k, f, e, c); 740 (4) (k, e, c); 778 (0) (c); 808 (1) (e); 847 (5) (k, e, c); 998 (16) (k, i, g, f, e); 1034 ($1/2$) (k, e); 1075 (3) (k, e); 1125 (6) (k, e); 1163 ($1/2$) (e); 1260 (7) (k, i, f, e); 1292 (6) (k, i, e); 1350 ($1/2$) (k, e); 1430 ($1/2$) (k, e); 1595 (14) (k, f, e); 1723 (14) (f, e); 2840 (2) (k); 2954 (8) (k, i, e); 3023 (3) (k, i, e); 3071 (6) (k, i, e).

Para: Herstellung durch Veresterung der Säure. Nach zweimaliger Hochvakuumdestillation zeigt der Ester einen gegenüber der Literaturangabe zu tiefen Schmelzpunkt. Schmp. 34° (Lit. 44° !). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 485, $t=25$, Ugd. ss., Sp. m.; F_2 215, $t=21$, Ugd. m., Sp. m., $n=28$; Grenze 490.

$\Delta\nu=494$ (0) (k); 626 ($1/2$) (k, e); 716 (0) (k, e); 827 (2) (k, f, e); 1092 (4) (k, f, e); 1108 (0?) (e); 1169 ($1/2$) (k, e); 1274 (3) (k, e); 1591 (5) (k, g, f, e); 1714 (4) (i, f, e); 2846 (0) (k); 2884 (0) (k); 2951 (1) (k); 3074 (3) (k, e).

6. Brombenzoesäures Methyl $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$.

Ortho: Darstellung durch Veresterung der Säure mit $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{OH}$ und HCl . Der Ester wird unter Kühlung mit H_2O gefällt, abgetrennt, mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und dreimal im Vakuum destilliert. Sdp_{16} 131.4 bis 132.0° , Sdp_{760} $252-254^\circ$ (Lit. Sdp_{760} $243-244^\circ$ (!); 250°), n_D^{18} : ~ 1.560 . Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3283, m. F., $t=8$, Ugd. m., Sp. st.; Pl. 3284, m. F. C., Ugd. m., Sp. m., $n=56$.

$\Delta\nu=168$ (10) ($\pm e, c$); 193 (3) (e); 252 (4) ($\pm e$); 287 (4) (e); 392 (12) ($f, \pm e, c, +b$); 461 (1) (e, c); 521 ($1/2$) (e, c); 642 (8) (k, f, e, c); 692 (1) (e); 786 (1) (e); 826 (8) (k, e, c); 959 (5b) (k, e); 1029 (12) (k, e); 1040 (12) (k, e); 1113 (6) (k, e); 1160 (7) (k, e); 1251 (6) (k, e); 1294 (8) (k, e); 1380 (0?) (e); 1451 (4b) (k, e); 1568 (4) (k, e); 1590 (10) (k, e); 1727 (8) (e); 2877 (2) (k); 2946 (6) (k, i, e); 3021 (2) (k, i); 3062 (5) (k, i, e).

Meta: Darstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Destillation (0.02 mm, $100-110^\circ$ Luftbad). Schmp. 33° (Lit. $31-32^\circ$). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 475, $t=49$, Ugd. m., Sp. st.; F_2 203, $t=24$, Ugd. m., Sp. mst., $n=37$; Grenze 650.

$\Delta\nu=625$ (1) (k); 721 (0) (k); 740 (2) (k); 850 ($1/2$) (e); 975 (1) (k); 1001 (9) (k, i, g, f, e); 1068 (3) (k, e); 1120 (4) (k, e); 1257 (4) (k, f, e); 1297 (4) (k, e); 1413 (0) (e); 1462 (1b) (k, e); 1591 (8) (k, f, e); 1728 (8) (k, i, f, e); 2546 (00?) (k); 2837 ($1/2$) (k); 2957 (8) (k, i, e); 3024 (2) (k, e); 3072 (11) (k, i, e).

Para: (KAHLBAUM). Dreimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 80.5° (Lit. 78° , $79-80^\circ$, 81°). Aufnahme am Kr. Pulver: F_1 564, $t=61$, Ugd. m., Sp. st.; Grenze 520.

$\Delta\nu=625$ ($1/2$); 710 (3); 830 (6); 961 (1?) (f, e); 1074 (8) (f, e); 1110 ($4 1/2$); 1148 (0); 1176 ($4 1/2$); 1202 (0); 1278 (7) (f, e); 1395 ($1/2$, dopp.?) (e); 1452 (1b); 1588 (12) (g, f, e); 1717 (10) (f, e); 2950 ($1/2$); 3073 ($1/2$).

7. Jodbenzoesaures Methyl $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$.

Ortho: Darstellung durch Veresterung der Säure. Der Ester wurde in aetherischer Lösung mit NaHCO_3 - und Na_2SO_3 -Lösung ausgeschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet und nach Abdestillieren des Aethers im Vakuum über Hg destilliert. $\text{Sdp}_{2,5}$ 120° , Sdp_{760} $272-274^\circ$ (Lit. Sdp_{729} $277-278^\circ$); $n_D^{16,5}$: ~ 1.605 . Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl. 3264, m. F., $t=8$, Ugd. m., Sp. m.; Pl. 3265, m. F. C., $t=6$ (dreimaliger Substanzwechsel), Ugd. st., Sp. m., $n=55$.

$\Delta v = 122$ (3?) ($\pm e$); 157 (3) ($\pm e$); 234 (6) ($\pm e, e$); 262 (3) (e); 376 (6) ($\pm e, e$); 454 (0) (e, e); 525 (0) (e, e); 560 (0?) (e); 592 (0) (e, e); 635 (5) ($k, \pm e, e$); 685 (0) (e); 732 (0) (e, e); 787 (0) (e); 822 (5) (k, e, e); 961 (3) (k, e); 1015 (5) (k, e); 1036 (8) (k, e); 1101 (3) (k, e); 1162 (5) (k, e); 1252 (5) (k, e); 1291 (6) (k, e); 1460 ($1/2$) (k, e); 1565 (2) (e); 1582 (8) (k, e); 1727 (7b) (e); 2892 (3) (k, e); 2951 (5) (k, i, e); 3069 (3) (k, i, e).

Meta: Darstellung durch Veresterung der Säure. Zweimalige Destillation im Hochvakuum ($0.01-0.02$ mm, $140-160^\circ$ Luftbad), zweimaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol mit Aktivkohle. Schmp. 54° (Lit. 54°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 476, $t=48$, Ugd. m., Sp. s.; F_2 504, $t=12$; F_3 205, $t=33$, Ugd. ss., Sp. ss., $n=19$; Grenze 650 .

$\Delta v = 837$ (0) (e); 1000 (5) (k, g, f, e); 1061 (0) (e); 1110 (0) (e); 1459 (0) (k); 1585 (4) (k, f, e); 1703 (4) (e); 2854 (0) (k); 2944 (1) (k, e); 3072 (2) (k, e).

Para: Die mehrmals umkristallisierte p-Jodbenzoesäure wurde mit abs. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ verestert. HCl und Alkohol wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum (Luftbad $\sim 130^\circ$, 0.01 mm) zweimal sublimiert. Schmp. $111-114^\circ$ (Lit. 114°). Aufnahme am Kr. Pulver: F_1 607, $t=65$, Ugd. s., Sp. ms., $n=10$; Grenze 560 .

$\Delta v = 714$ (0); 827 (3); 963 ($1/2$); 1059 (4); 1097 (1); 1180 (3); 1278 (3); 1585 (6); 1707 (5).

8. Phthalsäure-monomethylester $\text{HO} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$.

Ortho: Phthalsäureanhydrid wurde mit abs. $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{OH}$ und etwas KCN am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand zweimal aus wenig Benzol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 84° (unscharf) (Lit. 82.5° , 84° , 85°). Aufnahmen am Kr. Pulver: F_1 571, $t=47$, Ugd. m., Sp. m.; F_2 281, $t=15$, Ugd. m., Sp. m., $n=35$; Grenze 520 .

$\Delta v = 646$ (1) (k, e); 799 (5) (k, e); 883 ($1/2$) (k); 960 ($1/2$) (k, e); 1041 (7) (k, e); 1120 (3) (k, e); 1162 (3) (k, e); 1203 (1?) (e); 1231 (1?) (e); 1262 (4) (k, e); 1289 (7) (k, e); 1430 (1) (k, e); 1494 ($1/2$) (k, e); 1574 (7) (k, f, e); 1597 (8) (k, f, e); 1632 (7b) (k, e); 1724 (3) (k, e); 2943 (3) (k, e); 3075 (6) (k).

Über die Kondensation von Benzoin und Naphthoresorcin

Von

O. DISCHENDORFER

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 13. 5. 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1943)

Kürzlich haben O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER¹ das Kondensationsprodukt von Benzoin und β -Naphthol, das 2, 3-Diphenyl-4, 5-benzocumaron, dargestellt und es selbst sowie einige seiner Derivate oxydativ abgebaut. Es war nun von Interesse Benzoin auch mit Dioxynaphthalinen, vor allem mit 1, 3-Dioxynaphthalin oder Naphthoresorcin, zu kondensieren.

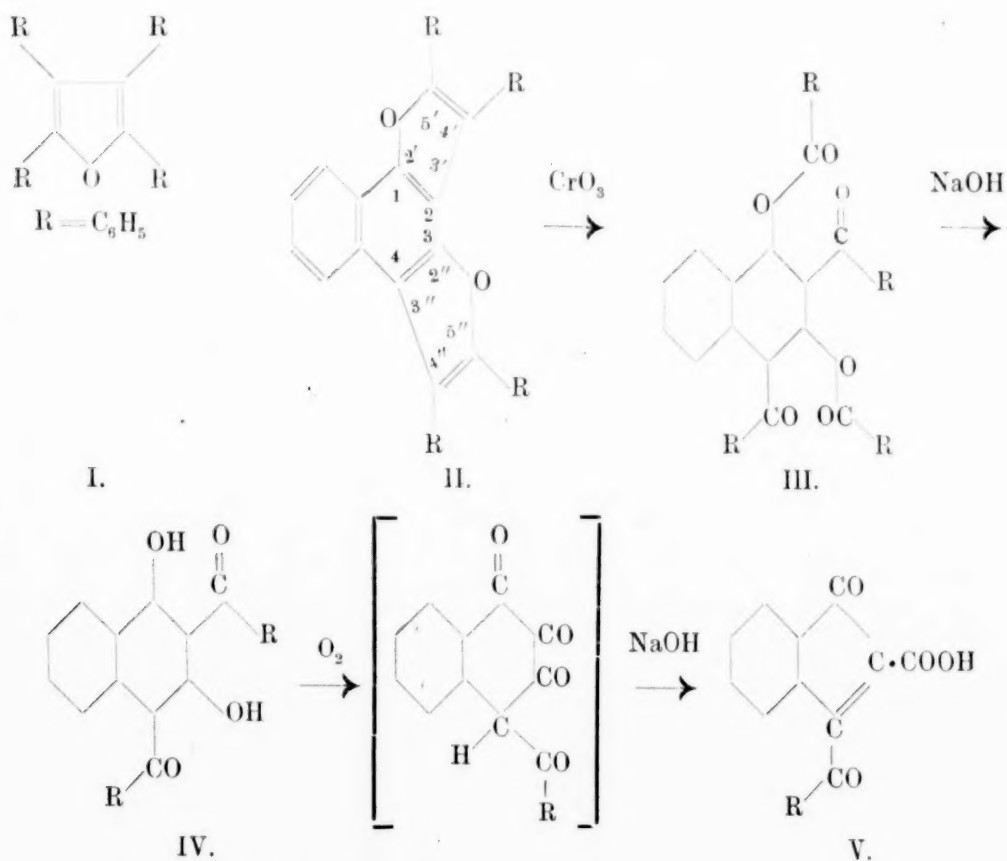
Ein Gemisch von zwei Molen Benzoin und einem Mol Naphthoresorcin gab, in 73 % iger Schwefelsäure durch eine Stunde auf 130—135° erhitzt, nach dem Entfernen der Schwefelsäure und der gebildeten leicht löslichen Nebenprodukte ein braunes Harz, aus welchem sich durch Anwendung von Lösungsmitteln kein kristallisierter Körper herausarbeiten ließ. Es wurde daher einer fraktionierten Vakuumdestillation im Kohlendioxidstrom unterworfen. Bei Temperaturen bis zu 210° ging zunächst ein hellgelbes, teilweise kristallin werdendes Öl über, das, mit Eisessig behandelt, fast farblose Blätter vom Schmp. 174° lieferte. Die Elementaranalyse wie die Eigenschaften der Verbindung zeigten, daß es sich hier um Tetraphenylfuran $C_{24}H_{20}O$ handelte, wie solches in ähnlicher Weise schon ZININ² beim Erhitzen von Benzoin und konzentrierter Salzsäure auf 130° neben Benzil und öligen Produkten erhalten hatte. Bei höherem Erhitzen auf 280—310° gehen nach dem eben genannten Tetraphenylfuran Nadeln und zusammengebackene Massen über. Diese sind meist gelb, können aber durch nochmalige vorsichtige Vakuumdestillation bei möglichst niedriger Temperatur fast farblos erhalten werden. Man erhält so in einer Ausbeute von fast 10 % der Theorie das

¹ Mh. Chem. **74** (1942) 135, 149, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **151** (1942) 69, 83.

² J. prakt. Chem. (1) **101**, 160; Z. f. Chem. **1867**, 313.

4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_2$, das „Kondensationsprodukt“ (II), das aus Essigsäureanhydrid in Nadeln vom Schmp. 228° kristallisiert.

Durch die Oxydation des Kondensationsproduktes (II) mittels Chromsäureanhydrids erhält man das fast farblose 1,3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (III), das aus Alkohol oder Eisessig in rechteckigen Tafelchen oder Prismen vom Schmp. 158° kristallisiert. Bei *kurzer* Verseifung dieses Benzoates mit wenig alkoholischem Kali entsteht das gelbe 1,3-Dioxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin oder 2, 4-Dibenzoyl-naphthoresorcin $C_{24}H_{16}O_4$ (IV), das aus Alkohol in Blättchen mit dem Schmp. 175° kristallisiert.



Bei etwas *längerem* Kochen mit überschüssigem Alkali verändert sich das zunächst gebildete 2, 4-Dibenzoyl-naphthoresorcin und läßt sich dann aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd nicht mehr fällen. Die so entstehende Säure schmilzt nach Sintern (153°) bei 158°. Sie hat nach den Analysenwerten wahrscheinlich die Formel $C_{17}H_{10}O_4$ und ist vielleicht eine Benzoylindenon-carbonsäure (V). Eine solche könnte sich durch die Oxydation des Dibenzoylnaphthoresorcins am Kohlenstoffatom 2,

Bildung eines Naphthochinonderivates unter Abspaltung einer Benzoylgruppe und nachfolgende Cannizzaroreaktion mit Wasserabspaltung bilden, wie dies in den Formelbildern angedeutet ist. Die leichte Oxydierbarkeit des Dibenzoylnaphthoresorcins findet sich auch beim analog gebauten Dihydroresorcin und einigen seiner Derivate wieder, die D. VORLÄNDER³ und später E. FRIEDMANN⁴ untersucht haben; leider haben die genannten Autoren die entstehenden Oxydationsprodukte nicht isoliert. Eine genaue Untersuchung der hier entstandenen Säure muß einer Zeit vorbehalten werden, in der wieder genügende Mengen von Naphthoresorcin erhältlich sind.

Experimenteller Teil.

4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_2$ („Kondensationsprodukt“).

15.1 g Benzoin und 5.7 g Naphthoresorcin (Dr. TH. SCHUCHARDT) werden unter oftmaligem Durchschütteln mit 110 g 73% iger Schwefelsäure durch eine Stunde im Graphitbade auf 130–135° erhitzt, wobei kein Geruch nach Schwefeldioxyd auftritt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Wasser und mit je 50 cm³ Methylalkohol am siedenden Wasserbade behandelt. Man läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit jedesmal ab und erhält so ein Rohprodukt, welches sich unmittelbar auf keine Weise kristallisieren läßt.

Es wurde sorgfältig getrocknet und dann im Kohlendioxydstrome und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zunächst bei einer Luftbadtemperatur von 200–210° destilliert. Hierbei geht im Laufe eines Tages ein hellgelbes, teils öliges, teils kristallines Produkt über, das aus Eisessig in langen, strahlig angeordneten Nadeln vom Schmp. 174° kristallisiert.

$C_{28}H_{20}O$. Ber. C 90.95, H 5.38; Gef. C 90.28, H 5.42.

Wie aus den vorstehenden Analysenwerten, dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften der Substanz hervorgeht, handelt es sich hier um Tetraphenylfuran, das neben Benzil aus dem Benzoin durch Disproportionierung unter dem Einflusse der Mineralsäure entstanden ist.

³ Liebigs Ann. Chem. **294** (1897) 283.

⁴ J. prakt. Chem. N. F. **146** (1936) 71.

Der von Tetraphenylfuran durch Destillation befreite Rückstand wird nunmehr bei höheren Temperaturen von 280 bis höchstens 310° einen weiteren Tag im 14 mm-Vakuum im Kohlendioxidstrome behandelt, wobei hellgelbe Nadeln und zusammengebackene Massen übergehen. Sie werden mittels siedenden Methylalkohols aus dem Rohre herausgeholt, wobei im wesentlichen nur leicht lösliche Verunreinigungen, nicht aber das Kondensationsprodukt selber in Lösung gehen, und dann aus der ungefähr 25-fachen Menge Essigsäureanhydrid mehrmals umkristallisiert. Die so in einer Ausbeute von fast 10 % der Theorie erhaltenen Nadeln des 4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) schmelzen nach kurzer Sinterung bei 228°. Sie sind fast farblos, wenn die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen worden war. Andernfalls sind sie gelb und können von dieser Färbung nicht durch Umkristallisieren, wohl aber durch nochmaliges Destillieren bei niedrigerer Temperatur befreit werden.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89'03, H 4'72; Gef. C 89'59, H 4'77.

Der Körper kommt aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol, Essigester sowie aus viel Alkohol, Ligroin und Eisessig in Nadeln heraus, ebenso aus verdünntem Aceton und Pyridin. In Benzol und Chloroform löst er sich schon in der Kälte leicht. Die Lösungen fluorescieren mehr oder weniger stark violett. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich nicht, sofort aber mit rotbrauner Farbe auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure.

1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$

1'11 g des 4', 5', 4'', 5''-Tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-naphthalin) werden in 50 cm³ Essigsäureanhydrid heiß gelöst, mit einer Lösung von 1'11 g Chromsäureanhydrid in 50 cm³ siedendem gegen Chromsäureanhydrid beständigem Eisessig versetzt und eine Stunde am siedenden Wasserbade stehen gelassen. Man gießt in 500 cm³ Wasser, filtriert den ausgeschiedenen gelben Niederschlag und kristallisiert ihn aus wenig Eisessig um. Man erhält so 0'8 g (64 % der Theorie) an fast farblosen vierkantigen Prismen, die, nochmals aus Eisessig umkristallisiert, nach kurzer Sinterung bei 158° schmelzen.

$C_{38}H_{24}O_6$. Ber. C 79'16, H 4'19; Gef. C 79'52, H 4'32.

Der Körper ist unlöslich in Ligroin. Aus Eisessig (1:20), Alkohol (1:40), aus wenig Essigester und Essigsäureanhydrid sowie aus verdünntem Aceton oder

Pyridin erhält man ihn in gerade abgeschnittenen prismatischen Stäbchen. In Chloroform und in Benzol löst er sich schon in der Kälte sehr leicht. In nicht zu wenig kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure zu schwachem Gelb verblaßt.

1, 3-Dioxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$.

0.4 g 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin werden in einem Gemisch von 10 cm^3 Methylalkohol und 3 cm^3 8%iger wässriger Natronlauge unter feinem Zerdrücken und mäßigem Erwärmen im Laufe von ungefähr 20 Minuten in Lösung gebracht, wobei ein Geruch nach Benzoesäuremethylester auftritt. Die gelbrote Lösung, die erst mit 20 cm^3 Wasser versetzt und filtriert wurde, gab beim Einleiten von Kohlendioxyd eine hellgelbe sehr feine Fällung; aus dem Filtrate der letzteren fällte Salzsäure viel Benzoesäure neben sehr wenig dunkelbraunem Harz. Die gelbe Fällung gibt beim Umkristallisieren aus verdünntem Aceton und dann aus wenig Alkohol gelbe Kristalle, die bei 175° schmelzen.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78.26, H 4.34; Gef. C 78.13, 77.93; H 4.89, 4.55.

Die Substanz ist fast unlöslich in Ligroin, etwas löslich in Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Essigester. Man erhält sie in Plättchen von rhombischem oder sechseckigem Umriß aus Alkohol, Eisessig, Amylalkohol sowie aus verdünntem Pyridin oder Aceton. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie rasch entfärbt (Acetylierung). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine schmutziggelblichgrüne Färbung. In wässriger Natronlauge löst sie sich leicht mit goldgelber Farbe und wird daraus mit Kohlendioxyd wieder als gelbes Pulver gefällt. Nach längerem Kochen in Natronlauge gibt Kohlendioxyd aber keine Fällung mehr. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung nicht.

Zu einem wesentlich anderen Ergebnisse führte der folgende Verseifungsversuch:

0.2 g 1, 3-Dibenzoyloxy-2, 4-dibenzoyl-naphthalin werden mit einer Lösung von 0.2 g Natriumhydroxyd in 5 cm^3 Methylalkohol eine halbe Stunde am siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln gelöst. Zur tiefroten Lösung werden 15 cm^3 Wasser hinzugefügt, worauf der ganze Methylalkohol am Drahtnetz abdestilliert wird. Leitet man in die rückbleibende Lösung Kohlendioxyd ein, so fällt fast nichts aus. Die filtrierte Lösung wird hierauf mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wird in einigen cm^3 Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser versetzt. Es kommen zuerst rotbraune Tröpfchen, später lange glänzende gelbliche Nadeln heraus, die nach Umkristallisieren aus wenig Eisessig nach Sinterung (153°) bei 158° klar zusammenschmelzen.

Nach mehrstündigem Trocknen bei 130° bis zur Gewichtskonstanz wurde die Substanz analysiert.

$C_{17}H_{10}O_4$. Ber. C 73'36. H 3'62; Gef. C 73'66, H 3'61.

Unter den auf die obigen Analysenwerte stimmenden Formeln erscheint die Formel $C_{17}H_{10}O_4$ als die wahrscheinlichste. Es könnte sich hier, wie im theoretischen Teile der Arbeit ausgeführt wurde, vielleicht um eine Benzoyl-indenon-carbonsäure handeln. Der durch den Krieg bedingte Mangel an Naphthoresorcin verhinderte eine weitere Untersuchung.

Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der
Wissenschaften in Wien 1943:

21. Oktober, 4. und 18. November, 2. und 16. Dezember 1943.

Chemische Morphologie der Kristalle und Flüssigkeiten

Von Prof. Dr. C. WEYGAND, Leipzig

1941. 184 Seiten mit 19 Abbildungen. Preis RM 22.—

(= Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 2, III C)

Die vorliegende Abhandlung berichtet über die gegenwärtige Lage der chemischen Morphologie bei Flüssigkeiten und Kristallen. Besondere Berücksichtigung finden die kristallinen Flüssigkeiten, über die seit Jahren kein zusammenfassender Bericht mehr erschienen ist, und der Polymorphismus, wobei die Ergebnisse der letzten Zeit vollständig verarbeitet wurden. In der Darstellung wurde überall Wert darauf gelegt, grundsätzliche Fragen aus der einengenden rein energetischen Betrachtung loszulösen und sie in neuer Ansicht zu zeigen.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

GALVANOTECHNIK

Von W. PFANHAUSER

unter Mitarbeit von

R. Bilfinger, G. Elssner, A. Gabler-Gumbert, A. Herrmann, F. Kox, E. Krause, R. Radenhausen, R. Springer, M. Völcker, K. M. Wagner, R. Weigel

Zwei Bände. 1941. 1591 Seiten mit 765 Abb. Preis RM 70.—

Aus dem Inhalt:

Teil I: Theoretische Grundlagen. — Teil II: Die Erzeugung dünner Überzüge: Einrichtung galvanotechnischer Anlagen — Vor- und Nachbehandlung der Ware — Metallische Schichten — Nichtmetallische Schichten — Prüfung von Bädern und Niederschlägen — Teil III: Die Herstellung starker Schichten (Galvanoplastik): Vor- und Nachbearbeitung — Die galvanoplastischen Arbeitsmethoden. Anhang: Kalkulation, Normung, Tabellen, Patentverzeichnis, Register.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

Der natürliche Ablauf der Entropievermehrung und die Lebenserscheinungen

Von Dr.-Ing. J. N. HUMMEL, Berlin

1941. 128 Seiten. Preis kart. RM 6.40

Aus dem Inhalt: Problemstellung — Teilung aller Vorgänge in zwei Klassen — Systemfunktionen — Gefügeänderungen — Die Individuen — Die erste Ordnung im zeitlichen Ablauf der Entropievermehrung — Die Umwelt der Individuen — Beziehungen zwischen den Systemfunktionen und den Gefügeänderungen einerseits und ihren Ergänzungsprozessen andererseits — Abbau und Aufbau freier Energie — Maschinen und Lebewesen — Unser Weltbild — Fortschritt und Rückschritt — Das Ziel der Entwicklung.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

PHYSIK UND CHEMIE
und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen

ELEKTROLYTLÖSUNGEN

Von Dr. Gustav Kortüm, Tübingen

1941. XIV, 483 Seiten mit 78 Abbildungen. Preis RM 26.—, Lw. RM 28.—

Aus dem Inhalt:

Die Entwicklung der Elektrolyttheorie — Die Thermodynamik verdünnter Lösungen — Energetische und molekulare Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes — Experimentelle Nachweise für die Unzulänglichkeit der klassischen Dissoziations-theorie — Experimentelle Methoden der Bestimmung von Dissoziationsgraden und Aktivitätskoeffizienten — Die Debye-Hückel-Theorie — Prüfung der Grenzesetze — Der Ionendurchmesser — Unvollständige Dissoziation starker Elektrolyte — Die Bedeutung van der Waalscher Kräfte für Elektrolytlösungen — Konzentrierte Lösungen — Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten — Anwendungen der inter-ionischen Wechselwirkung auf die Auswertung von Meßergebnissen — Säuren und Basen — Dissoziationskonstanten und chemische Konstitution — Die Kinetik der katalytischen Neutralsalzwirkung — Aussalz- und Einsalzeffekt — Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig